

B U T A N O S.A.

ESTUDIO TECNICO-ECONOMICO DE VIABILIDAD DE UTILIZACION
DEL HIDROGENO COMO COMBUSTIBLE. ESTADO ACTUAL Y PERS-
PECTIVAS FUTURAS DEL PROBLEMA, CON PARTICULAR APLICA-
CION AL CASO ESPAÑOL.

Realizado por

UNIVERSIDAD POLITECNICA DE MADRID

ESCUELA TECNICA SUPERIOR DE INGENIEROS AERONAUTICOS

ESCUELA TECNICA SUPERIOR DE INGENIEROS DE CAMINOS
CANALES Y PUERTOS

Octubre 1977

A U T O R E S

Cátedra de "Propulsión por Reacción Aérea y Espacial" de la E.T.S.I. Aeronáuticos;

Cátedra de "Física" de la E.T.S.I. de Caminos, Canales y Puertos;

Carlos Sánchez Tarifa

Manuel Elices Calafat

José J. Salvá Monfort

Vicente Sánchez Gálvez

Manuel Kindelán Segura

José L. Cardona Enrich

Los capítulos "Introducción. El problema del hidrógeno en el contexto de la situación energética mundial", "Producción de Hidrógeno", "Combustión de Hidrógeno", "Utilización de Hidrógeno" y "Seguridad", han sido desarrollados por la Cátedra de "Propulsión por Reacción Aérea y Espacial" de la E.T.S.I. Aeronáuticos y los capítulos "Almacenamiento de Hidrógeno" y "Transporte de Hidrógeno", han sido desarrollados por la Cátedra de "Física" de la E.T.S.I. de Caminos, Canales y Puertos.

Los autores expresan su reconocimiento al Vicerrector de Investigación y Doctorado de la Universidad Politécnica de Madrid, D. Luis Mazarredo Beutel, por su labor de gestión e impulso que ha hecho posible este trabajo.

I N D I C E
=====

I N D I C E =====

	<u>págs</u>
1. INTRODUCCION. EL PROBLEMA DEL HIDROGENO EN EL CONTEXTO DE LA SITUACION ENERGETICA MUNDIAL	1.1
1.1 Introducci3n	1.1
1.2 El problema energ3tico. Combustibles f3siles	1.2
1.3 Energ3a nuclear	1.12
1.4 Energ3a solar	1.15
1.5 Hidr3geno como combustible sint3tico y como sistema de acumulaci3n de energ3a	1.20
Referencias	1.28
2. PRODUCCION DE HIDROGENO	2.1
2.1 Introducci3n	2.1
2.2 Fuentes de energ3a	2.2
2.2.1 Energ3a solar	2.2
2.2.2 Energ3a nuclear	2.5
2.2.3 Combustibles f3siles	2.8
2.2.4 Otros	2.9
2.3 Procesos de Producci3n	2.13
2.3.1 Electrolisis del agua	2.13
2.3.2 Descomposici3n termoqu3mica del agua	2.15

	<u>págs</u>
2.3.3 Descomposición fotolítica del agua	2.20
2.3.4 Otros	2.22
Referencias:	2.27
 3. <u>ALMACENAMIENTO DE HIDROGENO</u>	 3.1
3.1 Introducción	3.1
3.2 Almacenamiento en estado gaseoso	3.2
3.2.1 Introducción	3.2
3.2.2 Características de los materiales relaciona- das con la fragilización por hidrógeno	3.3
3.2.3 Características de los depósitos para almace- nar hidrógeno	3.6
3.2.4 Conclusiones	3.9
3.3 Almacenamiento en estado líquido	3.11
3.3.1 Técnicas de licuefacción	3.11
3.3.2 Problemas que presenta el hidrógeno líquido	3.12
3.4 Almacenamiento en estado sólido	3.16
3.4.1 Generalidades sobre los hidruros	3.16
3.4.2 Condiciones termodinámicas para la utiliza- ción de los hidruros	3.17
3.5 Conclusiones	3.21
Referencias	3.28

	<u>págs</u>
4. PRODUCCION DE HIDROGENO	4.1
4.1 Introducción	4.1
4.2 Estudio económico del transporte de hidrógeno	4.2
4.2.1 Hipótesis	4.2
4.2.2 Método de cálculo	4.3
4.2.3 Datos para el cálculo	4.5
4.2.4 Modelo económico	4.5
4.2.4.1 Nueva instalación	4.6
4.2.4.2 Utilización para el transporte de H ₂ de una instalación preexistente	4.14
4.3 Problemas de materiales en el transporte de hidrógeno por tuberías	4.17
4.3.1 Tuberías existentes	4.18
4.3.2 Selección de materiales para nuevas tuberías .	4.20
4.3.3 Experiencia existente sobre tuberías	4.21
4.4 Conclusiones	4.22
Referencias	4.30
5. COMBUSTION DE HIDROGENO	5.1
5.1 Introducción	5.1
5.2 Cinética química y límites de explosión	5.2
5.3 Ignición	5.8
5.4 Equilibrio químico, calor de combustión y temperatura adiabática de llama	5.12

	<u>págs</u>
5.5 Coeficientes de transporte	5.13
5.6 Límites de inflamabilidad	5.15
5.7 Llamas premezcladas: Deflagraciones	5.17
5.8 Detonación	5.22
5.9 Llamas de difusión	5.24
5.10 Formación de óxidos de nitrógeno	5.29
5.11 Trabajos sobre combustión de hidrógeno realizados en España	5.31
Referencias	5.57
6. UTILIZACION DE HIDROGENO	6.1
6.1 Introducci3n	6.1
6.2 Equipos que utilizan hidrógeno	6.2
6.2.1 Motores alternativos	6.2
6.2.2 Aerorreactores y Turbinas de Gas	6.10
6.2.3 Quemadores	6.14
6.2.4 Células de combustible	6.20
6.2.5 Otros equipos	6.21
6.3 Viabilidad de utilizaci3n del hidrógeno en diversos sectores	6.22
6.3.1 Sector doméstico y comercial	6.22
6.3.2 Sector del transporte	6.26
6.3.3 Sector industrial	6.33
6.3.4 Sector eléctrico	6.35

págs

6.4 Mezclas hidrógeno hidrocarburos	6.38
Referencias	6.51
7. SEGURIDAD	7.1
7.1 Introducción	7.1
7.2 Riesgo de incendio	7.2
7.3 Daños producidos por incendios	7.7
7.4 Riesgo de explosiones	7.10
7.5 Daños producidos por explosiones	7.13
7.6 Discusión y conclusiones	7.17
Referencias	7.21
8. CONCLUSIONES	8.1

CAPITULO 1
=====

INTRODUCCION. EL PROBLEMA DEL
=====

HIDROGENO EN EL CONTEXTO DE
=====

LA SITUACION ENERGETICA MUNDIAL
=====

1. INTRODUCCION. EL PROBLEMA DEL HIDROGENO EN EL CONTEXTO DE LA SITUACION ENERGETICA MUNDIAL

1.1.- INTRODUCCION.

La utilización del hidrógeno como medio de acumulación y transporte de energía y como combustible sintético en plantas estacionarias y móviles está recibiendo una importante y creciente atención, estando en progreso numerosos programas de investigación sobre sus problemas de producción, transporte y utilización.

Investigaciones sistemáticas sobre el tema han sido llevadas a cabo por ejemplo por el Institute of Gas Technology ^(1,2), Energy Research and Development Administration⁽³⁾ y National Aeronautics and Space Administration⁽⁴⁾ en los Estados Unidos, y por la Association Technique de L'Industrie du Gaz en Francia⁽⁵⁾, mereciendo también destacarse el informe Delphi sobre hidrógeno⁽⁶⁾.

Todas estas actividades han originado que en las Conferencias y Congresos sobre Energía se dedique una atención creciente al hidrógeno como por ejemplo en el 1er Congreso Mundial sobre Hidrógeno, celebrado en 1975 en los Estados Unidos⁽¹⁻⁹⁾, y en la X Conferencia Mundial de la Energía celebrada recientemente en Estambul⁽¹⁰⁾.

También han sido ya creadas importantes organizaciones dedicadas al hidrógeno, pudiendo citarse especialmente la International Association for Hydrogen Energy y un departamento de la International Energy

Agency.

El hidrógeno se utiliza ya en la industria química y como propulsante en motores cohete. Como se verá en este trabajo, la utilización en gran escala del hidrógeno como combustible y como medio de acumulación y transporte de energía se presenta como una opción clara para la Humanidad una vez esté próximo el agotamiento de los combustibles fósiles, especialmente el petróleo y gas natural.

No obstante, se verá también que la introducción del hidrógeno como complemento del gas natural puede estar mucho más próxima, tan pronto como las nuevas fuentes de energía, especialmente la nuclear, contribuyan sustancialmente al balance energético global.

Teniendo en cuenta la estrecha relación entre la futura utilización de hidrógeno, y la situación energética mundial, se ha considerado pertinente discutir brevemente dicha situación, con especial referencia al papel que habrá que desempeñar el hidrógeno al pasarse de unas fuentes primarias de energía basadas en los combustibles fósiles a unas fuentes energéticas de origen nuclear y solar.

1.2. EL PROBLEMA ENERGETICO. COMBUSTIBLES FOSILES.

La demanda energética mundial ha crecido espectacularmente en las últimas décadas (Fig. 1.1) basándose en ella el desarrollo tecnológico de la moderna civilización industrial, hasta tal punto que es un

hecho conocido que el producto nacional bruto (PNB) de un país es proporcional a su consumo de energía [±].

Esta demanda de energía ha sido proporcionada fundamentalmente por los combustibles fósiles: petróleo, gas natural y carbón. (Tablas 1.1 y 1.2).

[±] La constante de proporcionalidad es del orden de 1 Tm equivalente de carbón (T.E.C.) por habitante y año por cada 350 \$ de PNB también por habitante y año.

TABLA 1.1

CONSUMO MUNDIAL DE ENERGIA EN 1974 (M TEC)

ZONA	CARBON	PETROLEO	GAS NATURAL	HIDRAULICA	NUCLEAR	TOTAL
PAISES OCCIDENTALES	1091,0	2451,9	1123,0	339,2	72,8	5077,9
URSS	474,1	459,5	344,2	44,0	2,7	1354,5
EUROPA DEL ESTE	346,4	99,3	77,5	6,6	1,2	531,0
CHINA	444,1	73,3	4,0	11,7	-	533,1
TERCER MUNDO	175,1	452,8	119,5	76,2	1,2	824,8
TOTAL MUNDIAL	2530,7	3566,8	1668,2	477,7	77,9	8321,3

TABLA 1.2

CONSUMO MUNDIAL DE ENERGIA EN 1974 (%)

ZONA	CARBON		PETROLEO		GAS NATURAL		HIDRAULICA		NUCLEAR		TOTAL	
PAISES OCCIDENTALES	43,1	21,5	68,7	48,3	67,4	22,1	71,0	6,7	93,5	1,4	61,0	100
URSS	18,7	35,0	13,7	36,1	20,6	25,4	9,2	3,3	3,5	0,2	16,3	100
EUROPA DEL ESTE	13,7	65,3	2,8	18,7	25,2	22,4	10,6	2,7	5,0	0,7	6,4	100
CHINA	17,6	83,2	2,1	13,8	0,2	0,8	2,4	2,2	-	-	6,4	100
TERCER MUNDO	6,9	21,2	12,7	54,9	7,2	14,5	16,0	9,2	1,5	0,2	9,9	100
TOTAL MUNDIAL	100	30,4	100	42,9	100	20	100	5,8	100	0,9	100	100

El petróleo y el gas natural se caracterizan por sus muy reducidos costes de extracción y facilidad de transporte y utilización, por lo que ha sido precisamente en estos combustibles en quienes se ha basado el citado desarrollo industrial, proporcionando actualmente más del 70% de la demanda global de energía.

Es un hecho reconocido el agotamiento previsto de los recursos de estos combustibles en unas pocas décadas. Los recursos mundiales conocidos de petróleo líquido ascendían en 1975 a unos 92×10^9 Tm, distribuidas como se muestran en la tabla 1.3 y el consumo anual actual del mismo es del orden del 3% de estos recursos; existiendo también una proporción parecida entre los recursos conocidos y el consumo de gas natural, (tabla 1.4).

El total de combustibles fósiles incluyendo los existentes en fondos marinos hasta profundidades de 300 metros, han sido estimadas de acuerdo con los valores de la Tabla 1.5, en la que se han incluido también el petróleo que podría extraerse de pozos petrolíferos agotados, aplicando nuevas técnicas de extracción, así como las existencias estimadas de hidrocarburos en arenas y pizarras bituminosas aunque es dudoso que pueda llegar a extraerse algo más que una pequeña parte de dichas existencias.

Se han publicado numerosas estimaciones de la duración probable de las reservas de combustibles fósiles dependiendo esta duración mucho más del índice de crecimiento del consumo, que del valor de las reservas.

TABLA 1.3

RESERVAS CONOCIDAS Y CONSUMO DE PETROLEO (Miles de Tm)

ZONA	CONSUMO		RESERVAS	
	1960	1973	1960	1973
EUROPA OCCIDENTAL	235.900	2.190.580	196.350	747.700
ORIENTE PROXIMO	25.091.100	47.967.425	29.800	62.900
AFRICA	1.109.500	9.219.980	18.800	48.000
AMERICA DEL NORTE (USA y CANADA)	4.834.700	6.600.000	500.800	898.000
AMERICA LATINA	3.433.200	4.374.410	79.550	169.800
LEJANO ORIENTE Y OCEANIA	1.494.000	2.138.530	76.250	405.000
AREA CHINO-SOVIETICA	4.589.400	14.109.560	144.300	434.000
TOTAL MUNDIAL	40.787.800	86.560.480	1.045.850	2.765.000

TABLA 1.4PRODUCCION Y RESERVAS DE GAS NATURAL

(cifras en Exajulios)

REGION	CONSUMO		RESERVAS	
	1976	1985 (máx. estimada)	Confirmadas	Estimadas
AMERICA DEL NORTE	23,0	29,3	310	1640
EUROPA OCCIDENTAL	6,4	9,6	152	315
JAPON, AUSTRALIA Y NUEVA ZELANDA	0,3	0,4	41	232
URRS, EUROPA ORIENTAL	12,8	21,8	795	2222
CHINA Y ASIA	1,4	1,7	21	380
OPEP	3,9	11,9	937	2717
AMERICA CENTRAL	0,9	1,1	20	127
AMERICA DEL SUR	0,8	1,1	22	277
MEDIO ORIENTE	0,1	0,5	15	30
AFRICA DEL NORTE	0,2	0,3	8	32
AFRICA DEL SUR	0,1	0,1	3	12
ASIA ORIENTAL	0,1	0,1	22	120
ASIA SEPTENTRIONAL	0,3	0,5	16	43
TOTAL MUNDIAL	50,3	76,8	2362	8147

TABLA 1.5RESERVAS ESTIMADAS DE COMBUSTIBLES FOSILES (TEC) [‡]

Petróleo	Gas Natural	Reuso Campos petrolíferos	Arenas bituminosas	Pizarras	Carbón
450×10^9	225×10^9	250×10^9	170×10^9	750×10^9	4000×10^9

En la tabla 1.6 se incluyen las tasas de crecimiento más probables entre 1974 y el año 2000 de los hidrocarburos, carbón y energía hidráulica y nuclear.

[‡] Estos datos corresponden al Congreso "Energy in the 1980" Royal Society. London 1973. Recientemente se han desarrollado técnicas que hasta el momento actual, permiten la perforación de pozos petrolíferos "off-shore" hasta profundidades próximas a 1000 metros.

TABLA 1.6

CONSUMO MUNDIAL DE ENERGIA: % CRECIMIENTOS MEDIOS ESTIMADOS ENTRE 1974 Y EL AÑO 2000 ±

ZONA	CARBON		PETROLEO		GAS NATURAL		HIDRAULICA		NUCLEAR		ENERGIAS NUEVAS ^{± ±}		TOTAL	
AMERICA DEL NORTE	26,5	21,0	17,5	29,6	-0,5	-0,3	13,8	2,4	32,5	45,3	15,0	2,0	20,0	100
EUROPA OCCIDENTAL	3,7	5,3	8,1	24,5	6,6	9,4	8,5	2,6	22,0	54,7	15,0	3,5	11,2	100
JAPON, AFRICA DEL SUR Y OCEANIA	6,5	13,9	7,7	36,1	7,1	15,5	5,4	2,6	8,0	30,5	4,0	1,4	7,4	100
URSS	19,4	15,3	13,4	22,5	45,2	35,6	24,7	4,3	15,6	21,5	6,0	0,8	20,3	100
EUROPA DEL ESTE	9,9	27,2	7,9	46,1	2,3	6,4	2,7	1,6	3,5	16,9	4,0	1,8	5,8	100
CHINA	21,0	34,6	15,0	52,6	1,5	2,5	3,4	1,2	2,4	7,0	8,0	2,1	9,7	100
TERCER MUNDO	13,0	8,1	30,4	40,2	37,8	23,7	41,5	5,7	16,0	17,4	48,0	4,9	25,6	100
TOTAL MUNDIAL	100	16,0	100	34,0	100	16,0	100	3,5	100	27,9	100	2,6	100	100

± Conferencia Mundial de la Energía. Estambul 1977.

± ± Solar principalmente.

Con los porcentajes de crecimiento de dicha Tabla y con los recursos previstos de hidrocarburos líquidos y gaseosos, lo más probable es que estas reservas duren alrededor de unos 30 años.

Las reservas de carbón son más considerables que las de hidrocarburos, para la mayor parte de ellas (el 84%) están distribuidas entre los Estados Unidos y la URSS, y la utilización del carbón está dificultada por numerosos problemas ecológicos y de extracción, siendo lo más probable que la Humanidad haya recurrido masivamente a la utilización de otras formas de energía antes de haber agotado las reservas carboníferas. En cualquier caso, estas reservas de carbón solamente serán suficientes para satisfacer las demandas de energía globales durante unos 50 años, una vez agotadas las reservas de hidrocarburos líquidos y gaseosos.

En el caso del petróleo, el problema es realmente acuciante. Estudios llevados a cabo por la Energy Research and Development Administration (ERDA), indican que la demanda actual mundial de 48,4 millones de barriles de petróleo, pasará a ser de 55-57 millones en 1980 y de 70-75 millones en 1985, en cuya fecha es posible que la demanda llegue a superar a la oferta; esperándose que para entonces el precio del barril sea como mínimo unas 2,5 veces su precio actual (en dólares de valor constante).

La Humanidad se encuentra pues, ante el ineludible problema del agotamiento de los combustibles fósiles, debiendo en un próximo futuro contarse únicamente como fuentes de energía primaria con la energía

nuclear, energía solar directa e indirecta (hidráulica, eólica y térmica de los Océanos) y en alguna pequeña proporción con la energía geotérmica.

1.3.- ENERGIA NUCLEAR

Se considera en el momento actual que la energía nuclear es la principal fuente futura de energía primaria en la que la Humanidad ha brá de basar la demanda de energía. No obstante, existe el problema de que las reservas mundiales de material fisiónable son escasas, energéticamente inferiores a las de los combustibles fósiles; ascendiendo dichas reservas a unos 2.000.000 Tm de uranio 238 del que como se sabe aproximadamente el 0,70% es de uranio 235 (Tabla 1.7).

El consumo actual de uranio es pequeño, del orden del 1% anual de las reservas citadas. No obstante existen fuertes programas de expansión de la energía nuclear (Tabla 1.6), y si estos programas se lle van a cabo, se produciría una importante escasez de uranio, incluso a partir de la próxima década.

Como es sabido, la solución al problema de la escasez de ura nio la proporcionan los reactores rápidos autorregeneradores ("breeder"), en los que partiendo de una carga inicial de plutonio 239 y uranio 238 producen energía y transforman al mismo tiempo el material fértil uranio 238 en plutonio 239, reproduciendo la carga inicial de plutonio al cabo

del denominado "tiempo de doblaje". [±]

Estos reactores autorregeneradores al multiplicar por un factor del orden de 70 el rendimiento de la utilización de materiales fisiónables, permiten que las reservas de estos materiales sean suficientes para centenares de años, por lo que son consideradas como una de las fuentes de energía primaria prácticamente inagotables, siendo las otras dos fuentes la energía de fusión y la solar.

Existen diversos programas de desarrollo de reactores rápidos autorregeneradores en Estados Unidos, URSS, Francia y Alemania, esperándose que entren en servicio dentro de pocos años (Tabla 1.8) si sus problemas de desarrollo, principalmente de tipo ecológico se retrasan o impiden su puesta en servicio.

A más largo plazo, posiblemente la energía termonuclear de fusión pueda resolver los problemas energéticos de la Humanidad si sus difíciles problemas tecnológicos llegan a encontrar solución, como así parece en el momento actual.

[±] Unos 20 años en la actualidad, esperándose reducir a 10 años en el futuro. Otra reacción nuclear autorregeneradora es la del torio 232 y uranio 233.

TABLA 1.7RESERVAS MUNDIALES (EXCLUIDA EL AREA CHINO-SOVIETICA *)DE URANIO 238 DE COSTE REDUCIDO* * EN 1973

<u>ZONA</u>	<u>RESERVAS CONOCIDAS Tm</u>	<u>RESERVAS SUPLEMENTARIAS Tm</u>
EUROPA OCCIDENTAL (incluyendo Turquía)	66.500	59.200
USA Y CANADA	444.000	728.000
AMERICA LATINA	49.200	36.500
AFRICA	271.800	42.700
AUSTRALIA	71.000	78.500
TOTAL	866.000	916.000

* No publican datos de existencias de uranio.

* * Unos 40\$ la libra. Existe abundancia de uranio de elevado coste de extracción, incluso en el agua del mar, pero su elevado coste y escaso balance energético global, hacen prohibitiva su utilización en los actuales reactores nucleares.

TABLA 1.8

ESTIMACION DE LA PUESTA EN SERVICIO DE LOS
REACTORES RAPIDOS AUTORREGENERADORES

AÑO	POTENCIA INSTALADA GW _e		% POTENCIA INSTALADA	
	DESARROLLO RAPIDO	DESARROLLO LENTO	DESARROLLO RAPIDO	DESARROLLO LENTO
1980	4	1,0	1,4 %	0,35 %
1985	33	6,0	5,1 %	0,93 %
1990	130	30	10,6 %	2,6 %
1999	170	48	13,2 %	3,7 %

En resumen, la energía nuclear se presenta como la opción más importante de energía primaria para sustituir los combustibles fósiles cuando se vayan agotando, esperándose que en un plazo de pocos años constituya en proporción sustancial a resolver el problema de la demanda de energía.

1.4. ENERGIA SOLAR.

La energía solar es la tercera y última opción de energía primaria con que cuenta la Humanidad, y a la que forzosamente tendría que recurrir si problemas técnico-económicos o ecológicos impidiesen el

desarrollo de los reactores autorregeneradores o la energía de fusión.

La energía solar es muy abundante, siendo el valor de la radiación solar interceptado por la Tierra 17.000 veces superior a la producción energética actual de la misma; pero es poco concentrada [‡] y de naturaleza intermitente.

Como es sabido, la energía solar puede utilizarse como fuente térmica en baja y media temperatura para calefacción y refrigeración, y para producir agua caliente y vapor para la industria y la agricultura; así como para la producción de energía eléctrica por diversos métodos que serán discutidos en el capítulo de fuentes de energía. Un resumen de los sistemas más importantes se incluyen en la tabla 1.9.

[‡] Aún en los períodos de mayor insolación no se sobrepasan en el suelo los 1000 W/m².

TABLA 1.9PRODUCCION DE ENERGIA ELECTRICA MEDIANTE LA ENERGIA SOLAR

SISTEMA	TIPO DE PRODUCCION	NECESIDAD DE ALMA- CENAR ENERGIA
CICLOS TERMICOS	Intermitente	Si
CELULAS FOTOVOLTAICAS	Intermitente	Si
ENERGIA EOLICA	Intermitente	Si
UTILIZACION DE GRADIENTES TERMICOS EN LOS OCEANOS	Producción continua, pero a gran distancia de los centros de consumo	No

Además del problema de la escasa intensidad de la energía solar, lo que obliga a utilizar grandes extensiones de terreno [‡] y a tener que concentrarla en muchos casos, el principal problema es su naturaleza intermitente, no sólo por la transición del día a la noche, sino por la posible existencia de períodos nublados. En los sistemas eólicos esta naturaleza intermitente es aún más marcada. Este problema de la intermitencia de la energía solar hace imprescindible que se necesiten sistemas de almacenamiento de energía para que las plantas de producción de energía eléctrica puedan utilizarse como plantas de base.

‡ 1 - 10 Ha/MW_e

Existen numerosos procedimientos para almacenar energía (térmicos, mecánicos y químicos), pero los únicos posibles para almacenamientos de larga duración, son los sistemas químicos, por ser mucho mayor en ellos la energía que puede acumularse por unidad de peso y volumen.

Para la acumulación de energía en gran escala la solución que destaca en gran manera sobre cualquier otra posible es la producción de hidrógeno, bien mediante electrolisis del agua, o bien directamente a partir de la energía térmica mediante ciclos que se discutirán más adelante. Las ventajas de esta solución de producción de hidrógeno se discute y analiza ampliamente en diversos capítulos de este trabajo.

El único sistema de producción de energía a partir de la energía solar que no es intermitente es el de utilizar mediante plantas flotantes el gradiente térmico existente en los Océanos entre la superficie y el agua profunda, que alcanza valores de unos 20°C entre la superficie y profundidades de unos 900 - 1000 metros. Estas condiciones sólo existen en la zona ecuatorial de los océanos en latitudes comprendidas entre $\pm 20^{\circ}$. Esto implica que las plantas de producción de energía, utilizando estos gradientes habrán de ser en la generalidad de los casos flotantes y por supuesto alejadas de los centros de consumo, por lo que no resulta practicable, salvo en casos excepcionales, la producción de energía eléctrica. También en este caso, una solución que se presenta como muy prometedora sería la producción de hidrógeno en dichas plantas, para su transporte en forma líquida a los centros de consumo.

En el momento actual la producción de energía eléctrica mediante la energía solar en plantas térmicas existe sólo en fase de desarrollo de plantas piloto [‡], y en esta misma fase se encuentran las plantas de energía eólica ^{‡ ‡}.

Plantas fotovoltaicas se encuentran en fase operacional en aplicaciones espaciales, y en forma incipiente en aplicaciones terrestres.

Perspectivas de utilización en escala mundial de la energía solar (incluyendo la energía eólica), se insertaron en la Tabla 1.6 y en la Tabla 1.10 se incluyen datos más específicos para los Estados Unidos de acuerdo con las previsiones de la Energy Research and Development Administration.

Resumiendo, la energía solar se presenta como la última fuente de energía primaria prácticamente inagotable, de introducción lenta, y por su naturaleza intermitente es imprescindible para su utilización como energía primaria básica combinarla con un sistema químico de acumulación de energía (hidrógeno fundamentalmente).

[‡] Dos en USA, una de 5 MW térmicos y otra de 10 MW eléctricos; otras dos de 0,5 MW_e de la Agencia Internacional de la Energía para ser situadas en España, y otras cuatro plantas de 1-1,5 Mw desarrollándose en España, Mercado Común, Francia y Japón.

^{‡ ‡} USA, Francia, Alemania y España.

TABLA 1.10ESTIMACIONES DE PRODUCCION DE ENERGIA ELECTRICA EN LOS ESTADOS UNIDOSA PARTIR DE LA ENERGIA SOLAR (GW_e)

SISTEMA DE PRODUCCION	A Ñ O		
	1985	2000	2020
SISTEMAS TERMICOS	0,05	20	70
SISTEMAS FOTOVOLTAICOS	0,1	30	80
ENERGIA EOLICA	1,0	20	60
GRADIENTES TERMICOS OCEANICOS	0,1	10	40
% TOTAL ENERGIA (INCLUYENDO ENERGIA TERMICA)	0,8%	7%	25%

1.5.- HIDROGENO COMO COMBUSTIBLE SINTETICO Y COMO SISTEMA DE ACUMULACION Y TRANSPORTE DE ENERGIA.

En esta introducción del presente trabajo hemos visto que la energía primaria habrá de ser cubierta en un próximo futuro por la energía nuclear o la energía solar, o por una combinación de ambas.

En ambos casos, ambas energías conducen a la producción directa de energía eléctrica.

Una solución totalmente eléctrica en un país es antieconómica y difícil de realizar en el caso de la energía nuclear y no realizable en el caso de la energía solar, por diversas razones: En primer lugar, es imprescindible disponer de un combustible para el transporte y para diversos procesos industriales. Por otra parte, la industria tiene una gran demanda de energía a baja temperatura (del orden del 40-50% del total) para la producción de agua caliente y vapor, que es antieconómico producirla a partir de la energía eléctrica. Finalmente, la energía eléctrica apenas puede acumularse, por lo que es muy difícil acoplar la producción a la demanda sin un sistema que acumule energía.

El único método posible de acumular energía a una escala comparable a la de la totalidad de la energía básica producida es la producción de un combustible sintético.

Como veremos a lo largo de este trabajo, la única solución viable de combustible sintético en gran escala es el hidrógeno [‡], pudiendo señalarse como razones más importantes su obtención a partir de un elemento en extremo abundante y renovable (agua), ausencia de contaminación, obtenible a partir de las energías nuclear y solar y compatibilidad con los sistemas actuales de utilización y distribución del gas natural.

[‡] Se exceptúa el transporte de superficie por la naturaleza criogénica del hidrógeno.

Así pues, es lo más probable que el hidrógeno se utilice en gran escala cuando la demanda de energía primaria tenga que cubrirse con las energías nuclear o solar, lo que probablemente ocurrirá a principios del próximo siglo, pero pueden presentarse circunstancias que promuevan la utilización del hidrógeno en un plazo de tiempo mucho más corto.

Como es sabido, el hidrógeno se utiliza actualmente en la industria química y en las refinerías de petróleo. También se utiliza como propulsante en motores cohete. En la Tabla 1.11 se incluyen los consumos actuales del hidrógeno y los estimados hasta el año 2000 para dichos mercados.

La mayor parte de este hidrógeno se produce a partir del gas natural y en una pequeña proporción a partir de la electrolisis del agua [‡], siendo este procedimiento más costoso. Por tanto, su coste ^{‡ ‡} para utilizarlo como combustible no es competitivo con el de los combustibles fósiles.

‡ En España se produce de esta forma.

‡ ‡ El coste actual del hidrógeno comercial varía de unos países a otros. En los Estados Unidos, en los que el gas natural es muy barato es del orden de 1 \$ el millón de BTU. El coste del hidrógeno comercial líquido es de 15 \$ el millón de BTU y el coste del hidrógeno extrapuro a presión producido electrolíticamente es del orden de 100 \$ el millón de BTU.

TABLA 1.11UTILIZACION DEL HIDROGENO EN LA INDUSTRIA Y COMO PROPULSANTE(ACTUAL Y ESTIMANDO HASTA EL AÑO 2000)

	1973	1985	2000
	10 ¹² Kcal	10 ¹² Kcal	10 ¹² Kcal
FABRICACION DE AMONIACO	89,7	181,5	432,7
REFINO DE PETROLEO	116,5	165,0	195,2
PRODUCCION DE METANOL	24,5	55,0	152,0
HIDROGENACION DE ACEITES Y OTROS	1,2	2,7	7,7
PRODUCCION DE ACERO	-	15,2	55,0
VARIOS (SOLDADURA Y OTROS)	16,2	6,2	427,5
PROPULSION DE VEHICULOS ESPACIALES	-	0,3	0,3
TOTALES	247,5	462,5	1370,0

Existen importantes programas de gasificación de carbón en el futuro, del que puede obtenerse gas natural o hidrógeno, siendo el coste de ambos gases no muy diferentes y del orden del doble del coste actual del hidrógeno comercial.

En un futuro próximo es probable que la principal fuente para la obtención de hidrógeno para la industria la constituya el carbón, pero no para sustituir al gas natural como combustible, pues éste tiene la ventaja de utilizar las redes de distribuciones y aparatos de consumo ya preparados para él. No obstante, razones de tipo ecológico o de escasez futura de gas natural pudieran modificar esta tendencia en favor del hidrógeno.

La cuestión clave es cuando el hidrógeno vaya a poder utilizarse como combustible sintético obtenido directamente a partir de una fuente de energía primaria, nuclear o solar.

La obtención del hidrógeno a partir de la energía nuclear o solar puede efectuarse electrolíticamente o mediante ciclos termoquímicos, que como ya se dijo, se encuentran en fase de estudio.

El coste del hidrógeno electrolítico obtenido en plantas nucleares es del orden de unas seis veces el coste del hidrógeno comercial actual, por lo que no es competitivo.

Ahora bien, la economía de una central nuclear mejora considerablemente si funciona continuamente a la potencia nominal. Por ello, se ha estudiado que podrían producir hidrógeno en las horas de baja de-

manda, hidrógeno que podría mezclarse con el gas natural e incorporarse a las redes de distribución. En numerosos trabajos [‡] se ha estudiado esta posibilidad y se ha llegado a la conclusión de que esta utilización del hidrógeno como combustible ofrece excelentes perspectivas a relativamente corto plazo.

En un informe de la Energy Research and Development Administration⁽³⁾ de los Estados Unidos, se indica que el hidrógeno puede mezclarse hasta un 10% en volumen con el gas natural sin que haya que modificar en absoluto las redes de distribución ni los equipos de utilización. En este mismo informe se indica la posible competitividad a corto plazo de esta utilización del hidrógeno y que una planta nuclear piloto podría establecerse tan pronto como 1980.

Por otra parte, existe siempre la incógnita del precio futuro de los hidrocarburos e incluso la incógnita de una posible actuación política sobre la exportación de los mismos. Por ello hay numerosos estudios [‡], que predicen la posible utilización del hidrógeno a partir de 1990, e incluso algunos a partir de 1985 insertando incluso datos de un futuro consumo, pero están basados en hipótesis de naturaleza aleatoria.

[‡] Refs. (4), (6), (7), (8), (9), (11) y (12)

Así pues puede concluirse que las perspectivas de utilización del hidrógeno puro como combustible de sustitución son buenas, pero a largo plazo, mientras que las perspectivas de la utilización del mismo mezclado con gas natural son prometedoras en un plazo de pocos años.

.....

Se estudia a continuación en este trabajo la producción de hidrógeno, su almacenamiento, transporte, problemas de combustión, utilización y problemas de seguridad, en los que se analizan el estado actual y perspectivas en cada uno de estos sectores, para terminar con unas conclusiones finales y recomendaciones sobre las áreas que presentan mayor interés para desarrollar programas de investigación.

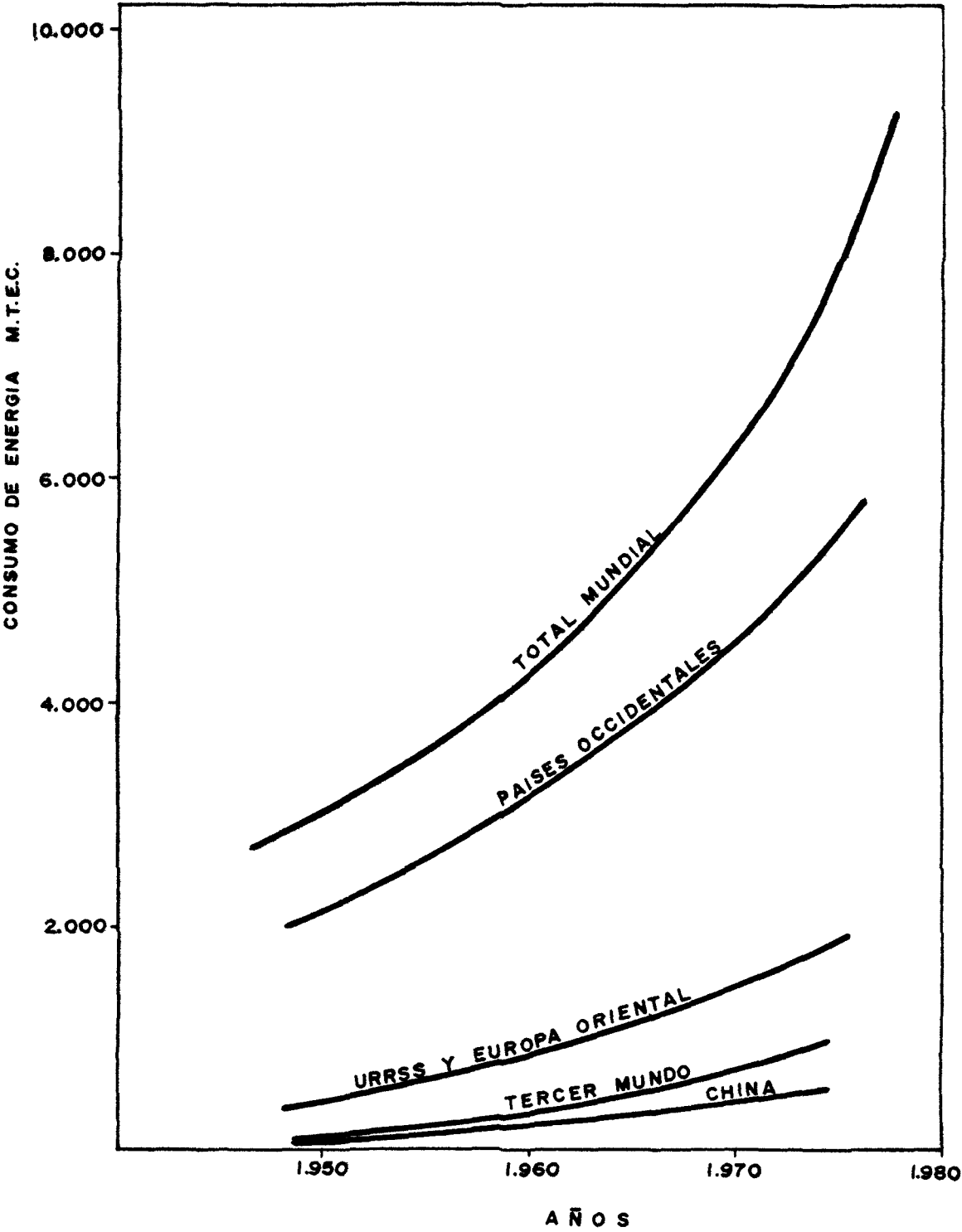


FIG.-1.1.

REFERENCIAS

- (1) J. Pangborn, M. Scott, J. Sharer. "Technical Prospects for Commercial and Residential Distribution and Utilization of Hydrogen". Institute of Gas Technology. USA. First World Hydrogen Energy Conference. Miami. 1976.
- (2) K. Darrow, N. Biederman, A. Koropka. "Commodity Hydrogen from Off-Peak Electricity". Institute of Gas Technology. USA. First World Hydrogen Energy Conference. 1976.
- (3) A. Landgrebe. "ERDA'S Hydrogen Programs". Energy Research and Development Administration. USA. First World Hydrogen Energy Conference 1976.
- (4) E.A. Laumann. "The NASA Hydrogen Energy Systems Technology Study: A Summary". Jet Propulsion Laboratory. USA. First World Hydrogen Energy Conference. 1976.
- (5) G. Donat, A. Liucanet, J.P. Roncato. "Les Recherches Menées par le Gaz de France dans le Domaine de l'Hydrogen" Association Technique de l'Industrie du Gaz en France. 1977.
- (6) P. Valette, L. Valette, M. Siekber. "Analysis of a Delphi Study on Hydrogen". SCIENCE. Bruselas. First World Hydrogen Energy Conference. 1976.
- (7) G.D. Sauter, Lawrence Livermore. "Hydrogen Energy. Its Potential Promises and Problems". Laboratory. USA. First World Hydrogen Conference. 1976.

- (8) R. Marvi, T. Fujita. "Hydrogen Use Projection and Supply Options" Jet Propulsion Laboratory. USA. First World Hydrogen Energy Conference. 1976.
- (9) A.S. Boger, W. van Deelen. "Hydrogen in the Energy Systems of the Netherlands". Special Studios Group. TNO. Holanda. First World Hydrogen Energy Conference. 1976.
- (10) First World Energy Conference. Estambul. 1977.
- (11) L.T. Blank et al. "A Hydrogen Energy Carrier". National Aeronautics and Space Administration. A.S.E.E. 1973.
- (12) D.P. Gregory. "The Role of Hydrogen in the Energy Future of the United States". International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 1, Nº 2 1976.
- (13) Revue de L'Energie. Diversos números.
- (14) U.S. Solar Energy Program. ERDA 49, 1975.
- (15) "Solar Technologies in the Seventies". American Section. International Solar Energy Society and Solar Energy of Canada. Proceedings 1976.
- (16) URANIUM. Resources, Production et Demande. OCDE. Report de la Agence International de L'Energie Atomique. 1973.
- (17) Anuario Español del Petróleo.

- (18) Energy International. Diversos números.
- (19) Power. Diversos números.
- (20) Nucleonics. Diversos números.
- (21) U.S. Atomic Energy Commission. Diversas publicaciones.

CAPITULO 2
=====

PRODUCCION DE HIDROGENO
=====

2. PRODUCCION DE HIDROGENO

2.1. INTRODUCCION

El hidrógeno puede ser producido a partir de combustibles fósiles, del agua o de ambos simultáneamente. Mientras los combustibles fósiles están disminuyendo y pueden considerarse como fuente limitada, el agua puede considerarse inextinguible.

Además de los materiales consumidos (combustibles fósiles ó agua) en la producción de hidrógeno, se requieren fuentes de energía para los procesos de producción. Esta energía puede obtenerse directamente de los combustibles fósiles, pero por las razones indicadas en el capítulo anterior, todas las fuentes de energía primarias (nuclear, solar, eólica, geotérmica, gradientes de temperatura en los océanos) serán usadas, en más o menos intensidad, para la obtención de hidrógeno a partir del agua.

A continuación se estudian estas fuentes primarias de energía y se indican los procesos que muestran un futuro prometedor para la utilización de estas fuentes.

2.2. FUENTES DE ENERGIA

2.2.1. Energía Solar

La radiación solar, después de penetrar la atmósfera, llega a nuestras latitudes con una potencia del orden de 1 Kw/m^2 , de manera que la totalidad de la superficie de la Tierra, recibe una energía equivalente a más de 10^{12} GWH, que es 15.000 veces mayor que el consumo actual de energía de la humanidad.

La disponibilidad de la energía solar se ve limitada por fluctuaciones como son el ciclo día-noche, las estaciones del año y las condiciones climatológicas. Al ser la distribución diaria y geográfica muy variable, la utilización de la energía solar depende en gran parte de los procedimientos de almacenamiento de la misma. Es evidente que la producción de hidrógeno jugará un papel importante en el almacenamiento de energía solar para tiempos más o menos prolongados.

Aunque la energía solar es gratuita, los costos de su concentración son muy elevados, llegando a ser superiores al 50% del coste total de las plantas dedicadas a la generación de energía eléctrica.

La utilización de energía solar en la producción de hidrógeno podría conseguirse por diversos procedimientos:

a) Conversión directa de energía solar en energía eléctrica.

Se realiza en las células solares que se basan en la creación de pares electrón-hueco, en la región próxima a la unión de dos semiconductores

de diferentes signos, al incidir la radiación solar. El precio estimado para la producción de hidrógeno por electrolisis del agua, usando la energía eléctrica obtenida en las células solares, es tan grande que no puede pensarse que este procedimiento vaya a tener importancia en la producción de grandes cantidades de hidrógeno⁽¹⁾.

Este procedimiento se ha utilizado en proyectos espaciales estando en desarrollo programas para mejorar sus características y reducir sus costes. También se está estudiando su utilización en satélites geoestacionarios para el envío a la Tierra de energía, en forma de ondas electromagnéticas.

b) Producción de energía eléctrica mediante un ciclo termodinámico.

El sistema consiste en un campo de espejos móviles, que siguen la dirección del Sol, concentrando sus rayos en un material absorbente, que transmite este calor a un ciclo termodinámico de agua-vapor (estando en estudio sistemas más modernos basados en ciclos de sodio, sales entéticas o gas).

Puesto que actualmente se está trabajando (América y Europa) en el diseño y construcción de plantas de 1 a 10 MWE, muy próximamente se podrá determinar sin incertidumbres, la viabilidad y el coste del sistema.

Los problemas que han de resolverse se refieren a la durabilidad de los espejos, a los mecanismos que realicen sus movimientos y a los procedimientos de almacenamiento.

c) Producción de energía térmica a altas temperaturas.

En los procesos termoquímicos de ciclo cerrado para la disociación de agua (que se verán al final de este capítulo) se requieren temperaturas del orden de 700°C , que pueden obtenerse mediante colectores concentradores de energía solar. Este procedimiento es, con gran diferencia, más económico que los anteriores, puesto que requiere menos transformaciones (se evita el bajo rendimiento de la transformación energía solar - energía eléctrica):

Suponiendo que los procesos termoquímicos cerrados que actualmente están en fase experimental, puedan comercializarse en los próximos años, se han estimado los costes siguientes (en $\$/10^6$ Kcal) para la producción de hidrógeno por estos procedimientos⁽¹⁾:

<u>Estimación</u>	<u>1985</u>	<u>1990</u>	<u>2000</u>	<u>2020</u>
Optimista	16.38	12.90	10.24	8.57
Pesimista	22.02	15.12	11.43	9.21

Otro procedimiento para producir hidrógeno utilizando energía térmica es la disociación del vapor de agua al calentarlo a temperaturas del orden de 3000°K ó superiores. Lógicamente este procedimiento ofrece las ventajas de unos rendimientos térmicos superiores a todos los demás y evita el uso de intermediarios químicos. La utilización comercial de este procedimiento exigirá unos grandes esfuerzos de investigación, debido a los requisitos de altas temperaturas y a los problemas de separación del hidrógeno y oxígeno producidos.

Resumiendo podemos decir que el método de descomposición térmica directa, es el que tiene el mayor rendimiento térmico, seguido de los métodos de descomposición termoquímica y del electrolítico.

Es de esperar que en un futuro próximo, el hidrógeno con origen en la energía solar, se obtenga por electrolisis y, más tarde, por procedimientos de descomposición termoquímica. Sobre el año 2000 seguramente ya podrá obtenerse por descomposición térmica directa del agua⁽²⁾.

2.2.2. Energía nuclear

Por lo que se ha indicado en el capítulo anterior, es de esperar una participación creciente de la energía de tipo nuclear en el consumo total de energía.

En la actualidad pueden considerarse comerciales los siguientes reactores nucleares (a la derecha se indican las temperaturas de operación):

- Agua ligera (LWR) $\left\{ \begin{array}{l} \text{Agua a presión (PWR)} \dots\dots\dots 600^{\circ}\text{K} \\ \text{Agua en ebullición (BWR)} \dots\dots 600^{\circ}\text{K} \end{array} \right.$
- Agua pesada (CANDU)
- Gas a alta temperatura (HTGR) $\dots\dots\dots 1150^{\circ}\text{K}$

En un futuro próximo llegarán a serlo los siguientes reactores:

- Reactor de agua pesada-agua ligera (SGHWR)

Reactor reproductor rápido	{	Líquido-metal (LLFBR)... 800°K
	{	Gas (GCBR) 800°K

Los procesos que permiten la utilización de la energía nuclear en la producción de hidrógeno, son los siguientes:

- a) Producción de energía eléctrica
- b) Producción de energía térmica a altas temperaturas.

Las plantas de electrolisis usan la energía eléctrica a bajos voltajes para disociar agua en hidrógeno y oxígeno. Puesto que las centrales nucleares convierten energía térmica en energía eléctrica (con unos rendimientos del orden del 40%), los procesos de descomposición electrolítica del agua, deben ser menos económicos que los procesos de descomposición termoquímica.

Un reciente estudio publicado por Leeth, sugiere que las plantas de disociación termoquímica del agua, requerirán vapor de agua o helio, como medio de transmisión de calor, a temperaturas de 1100°K ó superiores, con lo que sólo serían utilizables los reactores HTGR.

En cuanto a los costes de ambos procesos, hay que tener en cuenta que la estimación de las plantas nucleares del futuro, es difícil puesto que los tamaños aumentan considerablemente de una generación a otra, y se ha comprobado que la extrapolación de costos no es realista. Además hay que tener en cuenta las crecientes dificultades de licenciamiento que alargan los tiempos de realización de cualquier proyecto, de manera que las inversiones y los plazos programados pueden, en el mejor

de los casos, multiplicarse por dos.

W.J.D. Escher y T.D. Donakowski han propuesto un sistema avanzado de producción de hidrógeno mediante energía nuclear - electrolisis con el que los costes actuales (que varían entre 20.12 \$/10⁶ Kcal y 39.21 \$/10⁶ Kcal) podrían reducirse a la mitad⁽⁴⁾. Las estimaciones hechas por GE - TELPO para el mismo sistema dan resultados parecidos a los anteriores; indican que el coste puede llegar a ser de 9.48 \$/10⁶ Kcal en el año 2000.

Puesto que actualmente no existe ninguna planta de descomposición termoquímica del agua, es difícil una estimación fiable de lo que podría suponer la producción de hidrógeno por estos procedimientos. En las estimaciones que pueden encontrarse en la literatura especializada, destacan dos hechos importantes: la poca diferencia que hay entre las estimaciones pesimistas y las optimistas, tanto a corto plazo como a largo plazo, y que los costos son comparables a los de los procedimientos más económicos, que son los basados en los combustibles fósiles.

En la figura 2.1 se exponen los resultados de las estimaciones (para los procesos electrolíticos y de descomposición termoquímica) extraídas de la Ref. 1, actualizadas con los datos de Escher y Donakowski⁽⁴⁾.

2.2.3. Combustibles fósiles

De los datos presentado en el capítulo anterior, sobre las reservas de combustibles fósiles, se deduce que dichos combustibles tendrán una participación cada vez menor en el consumo total de energía. Sin embargo, su importancia a corto plazo exige que se hagan algunas consideraciones sobre los procesos que permiten su utilización en la producción de hidrógeno.

La utilización de los combustibles fósiles para la producción de hidrógeno podría realizarse a través de procesos electrolíticos, produciendo previamente electricidad, en máquinas térmicas que funcionaran mediante el calor desprendido en la combustión de dichos combustibles.

Las razones por las que estos procesos son rechazables son obvias:

- La conversión directa de los combustibles fósiles en hidrógeno, usando vapor de agua, es más económica y el rendimiento más alto.
- Los productos de la combustión (óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono, etc.) son muy contaminantes.
- Los generadores de vapor que utilizan el ciclo Rankine tienen unos rendimientos del orden del 30%. La energía inutilizada pasa a la atmósfera en forma de contaminación térmica.

La utilización del carbón para producir hidrógeno por reacción directa con el vapor de agua, tampoco es atractiva frente a las ven

tajas que presenta la producción de metano por dicho procedimiento. El proceso para la producción de metano obtiene unos rendimientos térmicos más elevados, requiere menos agua de proceso y utiliza presiones más altas, facilitando la preparación para el transporte. Aunque los costes de producción son similares, el metano es un combustible familiar que no necesita desarrollos de tecnología.

Las estimaciones presentadas en la Ref. 1, sobre los costes de producción de hidrógeno por gasificación del carbón con vapor de agua han sido actualizadas según los datos proporcionados por Darrow, Biederman y Konopka⁽⁶⁾ y expuestas en la Fig. 2.1.

2.2.4. Otras

2.2.4.1. Energía eólica

La energía de los vientos es otra forma de la energía solar. La influencia sobre el medio ambiente, debida a su utilización, es mínima.

Tanto la naturaleza variable de esta energía como su carácter difuso, que puede exigir su extracción en sitios muy alejados de los centros de consumo, hacen muy atractiva la utilización del hidrógeno para su almacenamiento y transporte.

Existen plantas piloto de pequeña potencia en diversos países incluyendo España (en fase de proyecto). En USA y Alemania se han realizado proyectos de grandes plantas (1 - 3 MWE).

Las estimaciones de costes para la producción de hidrógeno por procesos electrolíticos, a partir de la energía de los vientos, en $\$/10^6$ Kcal, se han expuesto en la Fig. 2.1. y son las siguientes⁽¹⁾:

<u>Estimación</u>	<u>1985</u>	<u>1990</u>	<u>2000</u>	<u>2200</u>
Optimista	9.64	8.81	8.61	8.61
Pesimista	24.12	22.26	21.86	21.86

Este sistema, económicamente, es uno de los más prometedores pero sólo podrá contribuir a resolver parcialmente el problema de la energía.

2.2.4.2. Gradientes térmicos de los Océanos

Puesto que la mitad de la energía solar recibida por la Tierra es acumulada por los mares tropicales, es lógico pensar en la utilización de la misma. En estos mares las corrientes profundas procedentes de los Polos unos gradientes de temperatura suficientes para hacer funcionar las máquinas térmicas de manera continua. En las costas de Florida y Georgia la corriente del Golfo genera gradientes de unos 20°C en profundidades de 1000 m. Cerca de las Islas Canarias existen gradientes análogos para profundidades de unos 1500 m.

Las plantas OTEC (Ocean Thermal Energy Conversion) destinadas a la conversión de estos gradientes en energía eléctrica, se basan en los ciclos termodinámicos de las máquinas térmicas. Un fluido de trabajo con una presión de vapor alta y a una temperatura aprovechable,

pasa a través de un evaporador extrayendo calor de las capas superficiales del Océano. El vapor mueve una turbina y, pasa a través del condensador por el que circula el agua fría de las capas profundas. El fluido de trabajo, en fase líquida, es bombeado al evaporador, completándose el ciclo cerrado de la planta. Las mayores complejidades corresponden al manejo de enormes volúmenes de agua de mar por lo que la selección del fluido de trabajo es muy importante.

Existen estudios conceptuales y de iniciación de una planta piloto en USA.

Es un sistema muy prometedor económicamente aunque obligaría al transporte de energía desde los mares tropicales a los países usuarios.

2.2.4.3. Fuentes geotérmicas

Clasificadas por orden creciente de complejidad para su obtención tenemos: manantiales de vapor seco, de agua caliente y rocas calientes.

De los manantiales de vapor seco de la región de los Geisers actualmente se obtienen 298 MW de energía eléctrica con una tecnología bien conocida.

Las fuentes de agua caliente requerirán máquinas térmicas que operen con diferencias de temperatura mucho más bajas que las necesarias en las turbinas de vapor tradicionales. Si hiciera falta transmitir

el calor disponible a un fluido de trabajo el ensuciamiento de los cambiadores de calor por los minerales contenidos en estas fuentes, podría ser un grave problema.

Los procedimientos para obtener energía de las rocas calientes son todavía más especulativos. Uno de ellos sería la creación de fuentes de agua caliente conduciendo adecuadamente agua a través de la estructura porosa de las rocas calientes.

La utilización de estas fuentes, dificultada por las impurezas corrosivas y olorosas que contienen, sería a base de producir electricidad para someter el agua a un proceso electrolítico y se basaría en las ventajas económicas que presenta la transmisión de energía mediante hidrógeno, cuando dichas fuentes estuvieran muy alejadas de los centros de consumo.

2.2.4.4. Residuos orgánicos

Blankenship and Winget han propuesto la utilización de los residuos orgánicos para la producción de hidrógeno por métodos fotosintéticos.

Puesto que una parte importante de la potencia de entrada al sistema procede de los residuos orgánicos, la potencia de salida en forma de hidrógeno es mayor que la potencia de entrada en forma de energía solar. Por tanto el área de recolección de energía solar sería menor que en los procesos basados únicamente en la conversión de energía solar

Cálculos basados en los resultados experimentales obtenidos en las investigaciones sobre la bacteria fotosintética "Rhodospirillum rubrum" demuestran extendiendo un volumen de 1800 litros por hora en un área de 180 m² se obtendría energía suficiente para una casa típica⁽⁷⁾.

A pesar del atractivo ambiental de estos procedimientos, por la reducción de la polución debida a los residuos orgánicos, es de esperar que su influencia en el consumo total de energía será mínima.

2.3. PROCESOS DE PRODUCCION

2.3.1. Electrolisis de agua

Parte del hidrógeno producido en la actualidad se basa en el método electrolítico representado esquemáticamente en la Fig. 2.2.

La producción de hidrógeno por electrolisis resulta cara con la tecnología y el costo de la energía eléctrica actuales. Las células electrolíticas de agua convencionales se caracterizan por la necesidad de densidades muy altas, cuya consecución resulta tan costosa que, aún en el supuesto de poder utilizar fuentes de potencia relativamente baratas, el proceso no es competitivo.

El alto costo de producción de este método hace que su utilización quede restringida a áreas geográficas donde existe una abundante fuente de potencia hidroeléctrica, o bien, áreas donde existen fuentes de potencia de tipo gas no natural baratas.

En Canadá, Noruega, Egipto y la India, en la actualidad resulta rentable la producción de hidrógeno por métodos electrolíticos, debido a la existencia de fuentes de potencia eléctrica muy baratas.

El caso de España, donde la producción de energía eléctrica por métodos hidroeléctricos no llega al 20% del consumo total de dicha energía, está claro que el método de producción de hidrógeno por métodos electrolíticos no es rentable.

Dejando a un lado las consideraciones de coste existentes en la actualidad y para una mejor evaluación de las células electrolíticas, vamos a analizar brevemente las limitaciones teóricas del proceso.

Teóricamente, teniendo en cuenta que el proceso de descomposición electrolítica del agua es el inverso del proceso de combustión, la energía requerida para la descomposición, es igual al calor de combustión (poder calorífico del hidrógeno).

Si definimos el rendimiento de una célula electrolítica como la relación entre el poder energético del hidrógeno producido y la energía eléctrica suministrada al proceso, las células actuales operan con rendimientos del 60% al 70%.

Los costes de capital de los electrolizadores están regidos por el tipo y coste unitario de los electrodos. Para lograr un alto rendimiento en la producción, las células deben operar con valores muy altos de densidad requiriendo voltajes del orden de 2.15 voltios ó superiores.

En la actualidad se están desarrollando (Teledine, Lurgi, G.E.) células electrolíticas capaces de operar con valores altos de temperatura (unos 400°K) y de presión (hasta 200 atmósferas), para tratar de reducir el coste de la célula y aumentar el rendimiento total del proceso.

Actualmente, aunque es indiscutible que la producción de hidrógeno por vía electrolítica resulta altamente cara, hay investigadores que mantienen la idea de que puede ser un método competitivo en el futuro. Con la creación de grandes plantas de potencia nuclear se lograrían unos residuos eléctricos, en las épocas de baja demanda, que se podrían utilizar para producir hidrógeno por vía electrolítica, con lo cual se vería enormemente incrementado el rendimiento de la planta. Al estudiar las fuentes de energía, en el apartado dedicado a la energía nuclear, se ha dado noticia de las últimas estimaciones económicas para este proceso.

2.3.2. Descomposición termoquímica del agua

2.3.2.1. Descomposición termoquímica - Ciclo abierto

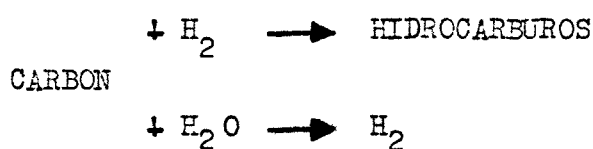
La combustión de combustibles fósiles para usos energéticos se puede considerar como un proceso de ciclo abierto, ya que la cantidad de combustible utilizada por unidad de tiempo, es muchos órdenes de magnitud superior a la cantidad de combustible formado por fosilización por unidad de tiempo.

En otras palabras, el proceso de combustión de cualquier combustible fósil no es regenerativo.

La combustión directa de carbón para producir energía no es atractiva, excepto para aplicaciones tales como las actuales plantas térmicas. De todas maneras, la emisión de contaminantes, tanto en forma gaseosa como en partículas sólidas, hacen pensar en la no utilización futura de estas plantas.

Actualmente se están investigando procesos de conversión de carbón en otros tipos de combustibles que no sean tan contaminantes. Se ha pensado en producir gas natural sintético (metano), petróleo sintético, gas sintético (mezcla de H_2 y CO) e hidrógeno puro.

Existen dos posibilidades de utilizar el carbón en un programa energético basado en el futuro:



La crisis energética actual puede hacer pensar que estos procesos basados en el carbón, para generar hidrocarburos similares a los utilizados actualmente e hidrógeno, podrían tener una crisis análoga.

Pensando que las reservas de carbón son muy superiores a las de petróleo, es indiscutible que estos procesos podrían ser una alternativa viable en la transición desde una energía base fósil a una energía

nuclear o solar con producción de hidrógeno como forma de almacenamiento y transporte de dicha energía.

En el aspecto puramente técnico debemos hacer algunas observaciones a ambos procesos:

a) En la producción de gasolina a partir de carbón e hidrógeno, son necesarios diversas etapas de producción:

- Transformación del carbón al estado líquido.
- Separación de cenizas, azufre, nitrógeno y oxígeno.
- Hidrogenación molecular y "cracking".
- Refinamiento del octano.

Para grados más bajos de hidrocarburos se requiere menos hidrogenación y "cracking".

b) Por reacción directa del vapor de agua con el carbón, se puede producir hidrógeno puro. El proceso químico es esencialmente idéntico al proceso de obtención del metano a partir del carbón, aunque la formación de hidrógeno es favorecida por las altas temperaturas y las bajas presiones mientras que la formación de metano es favorecida por las bajas temperaturas y las altas presiones.

Al estudiar las fuentes de energía, en la parte correspondiente a los combustibles fósiles, se han indicado los costos de la producción de hidrógeno por gasificación del carbón.

2.3.2.2. Descomposición termoquímica - Ciclo cerrado

Los procesos cíclicos de descomposición química del agua con un consumo restringido de otras especies químicas, son muy atractivos por las siguientes razones:

a) Existe una infinita cantidad de materia prima fácilmente obtenible y a bajísimo coste (agua). Sólomente influyen en el costo como materia prima, los productos químicos empleados en el proceso.

b) Los rendimientos de la transformación de cualquier tipo de energía en energía térmica (que es la utilizada en este proceso) son muy altos.

c) La energía térmica es necesaria a unos niveles de temperatura fácilmente obtenibles, tanto a partir de la energía solar como nuclear.

d) No es necesario ningún desarrollo tecnológico conceptual para hacer viables los procesos que se están investigando.

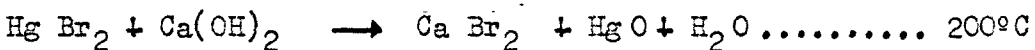
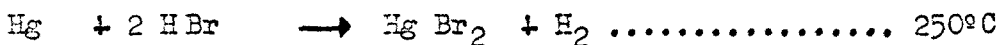
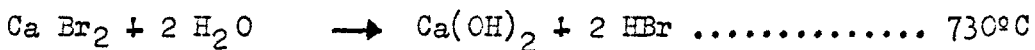
Funk, Reinstron, Kerus y Kuocke han demostrado que es posible operar a través de una secuencia de pasos o procesos químicos con los cuales se requieren temperaturas más bajas que la temperatura que se requeriría para la disociación del agua en una sola etapa.

Esto queda mejor ilustrado en la Fig. 2.3., donde las líneas sólidas designadas por H_2O y $H_2 + 1/2 O_2$ representan el estado termodinámico del vapor de agua y el de una mezcla estequiométrica del hidrógeno

no y oxígeno resultantes de la descomposición del agua. La distancia vertical entre esas dos líneas de estado, es el incremento de entalpia necesario para pasar del estado inicial del agua al estado final de descomposición, a una temperatura determinada. Este cambio de entalpia puede lograrse por la combinación de calor (TAS) y trabajo ($-\Delta G$) en las proporciones indicadas en la línea de puntos.

La descomposición del vapor de agua pasando del estado 1 al estado 5 implica un incremento de entalpia de 57.8 Kcal/gr.mol de la que un 90% aproximadamente, debe ser suministrada en forma de trabajo.

En un proceso con dos etapas es posible pasar por un estado intermedio, A, adicionando solamente calor, resultando que la posibilidad de minimizar la energía requerida, aumenta al aumentar el nº de pasos en las reacciones utilizadas. Un ejemplo típico de este tipo de procesos es el que utiliza bromuro de calcio:



En las tablas 3-6 a 3-10 de la referencia 1 se resumen los procesos más prometedores para la descomposición termoquímica del agua en ciclos cerrados.

El inconveniente más grave de estos procesos es que todas las

especies actuantes deben ser separadas y puestas en circulación. En algunos casos la energía necesaria para la separación de estos compuestos es una parte importante de la energía total requerida por el proceso.

2.3.3. Descomposición fotolítica del agua

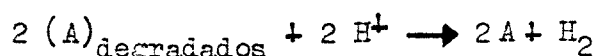
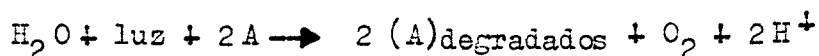
Fotólisis es el mecanismo por el cual una sustancia es descompuesta utilizando la energía contenida en la luz en forma de fotones. La luz absorbida por una molécula deja sus electrones en un estado de excitación que hace posible el apareamiento con moléculas vecinas y, por tanto, la formación de nuevos compuestos.

En la fotólisis del agua, que podemos resumir de la siguiente manera:



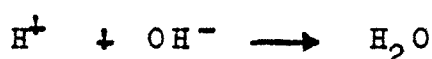
se absorben 68.3 Kcal en forma de energía luminosa por mol de agua descompuesto. Esta energía realmente puede ser considerada como energía almacenada en forma de calor de reacción por el hidrógeno y oxígeno resultantes.

Debido a que el agua es transparente al espectro visible de la luz, el fenómeno de la fotólisis solamente tiene lugar mediante el uso de fotocatalizadores, con lo que la reacción puede representarse así:



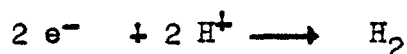
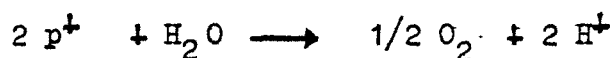
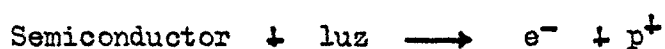
Es importante hacer notar que el fotocatalizador A suele ser regenerado. Se pueden utilizar tres tipos de fotocatalizadores:

a) Compuestos salinos.- Una reacción típica utilizando este tipo de fotocatalizadores, es la siguiente:



La primera reacción puede producirse térmicamente.

b) Compuestos semiconductores.- En las células fotolíticas, la luz es absorbida por el electrodo semiconductor, excitando a los electrones y resultando una redistribución de energía y la aparición de electrones libres. El mecanismo de la reacción es el siguiente:



La segunda reacción ocurre en el electrodo semiconductor, y la tercera, en un electrodo de platino.

El método es análogo al electrolítico, excepto que el voltaje requerido es generado por la absorción de la radiación luminosa.

c) Tintes orgánicos fotosintéticos.- En los procesos fotosintéticos de producción de hidrógeno, la luz es absorbida por algas azul-verdes que generan un voltaje suficiente para electrolizar el agua.

Se están llevando a cabo investigaciones en "Case Western Reserve University" sobre biofotólisis de agua para producir hidrógeno y oxígeno mediante la adición de un grupo de bacterias activas (encimas e hidrogenasas).

2.3.4. Otros.

Al estudiar las fuentes de energía hemos hecho mención a la descomposición térmica directa del agua que, aunque actualmente no está en situación de poderse comercializar, conviene analizarlo técnicamente.

En la tabla 2.1 se indican los valores de la constante de equilibrio y la fracción molar de hidrógeno en función de la presión y la temperatura a las que se efectúa la descomposición térmica directa;

TABLA 2.1: DATOS DE LA REACCION DE DISOCIACION TERMICA DEL AGUA

<u>Presión (atm)</u>	<u>Temperatura (°K)</u>	<u>Cte. equilibrio K</u>	<u>Fracción molar de H₂</u>
0.1	1000	6.75×10^{-10}	2.09×10^{-6}
0.1	2000	3.57×10^{-3}	7.39×10^{-2}
0.1	3000	6.84×10^{-1}	6.67×10^{-1}
0.1	4000	9.53	6.67×10^{-1}
1.0	1000	6.75×10^{-10}	1.21×10^{-6}
1.0	2000	3.57×10^{-3}	3.58×10^{-2}
1.0	3000	6.84×10^{-1}	6.46×10^{-1}
1.0	4000	9.53	6.67×10^{-1}

A la vista de esta tabla se deduce lo siguiente:

a) Cuando la presión disminuye, aumenta la constante de equilibrio. Un método propuesto para aprovechar esta relación es diluir un gas inerte en el agua durante el proceso.

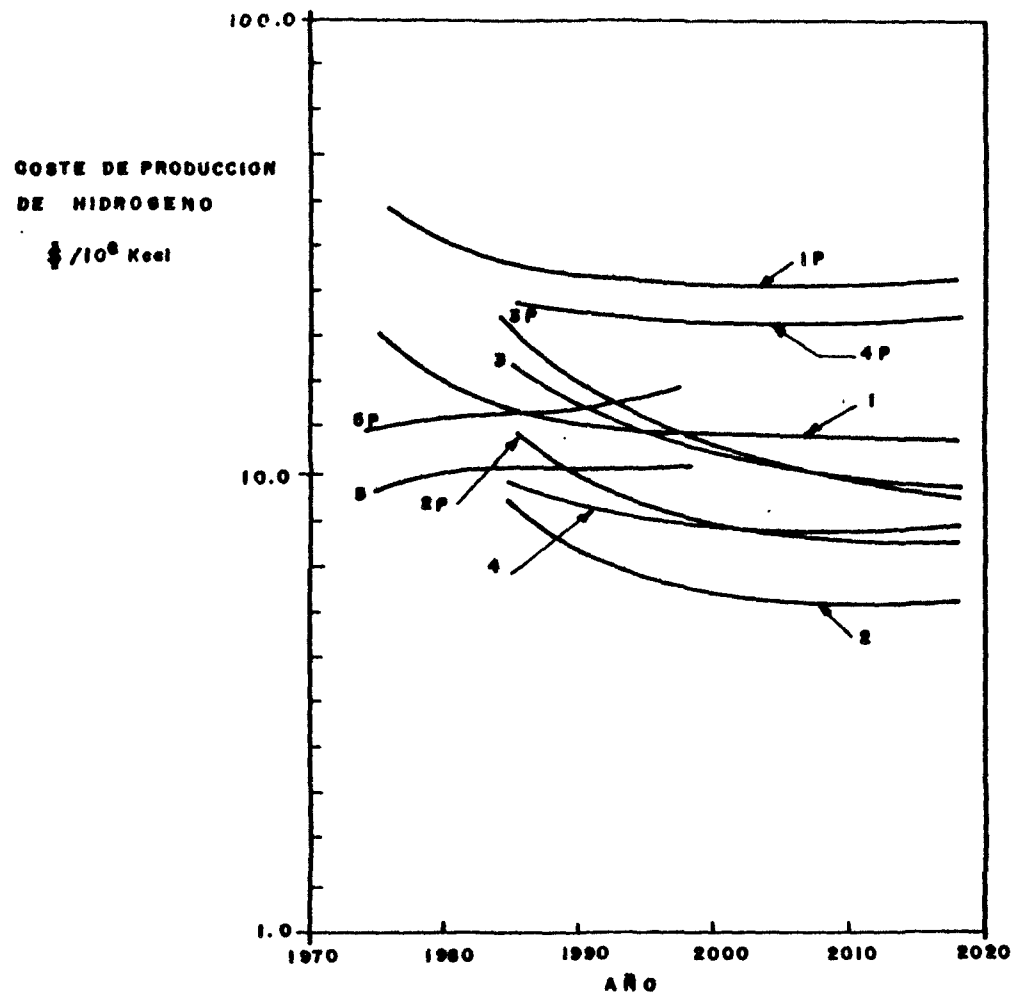
b) La constante de equilibrio aumenta con la temperatura. Si se evacúan continuamente el hidrógeno y oxígeno producidos, las temperaturas necesarias no son tan altas.

La separación de los productos se puede hacer a través de una membrana selectiva, tal como el paladio. Este es el procedimiento que se

está investigando en el Johnson Space Center de N A S A.

Los inconvenientes provienen de la temperatura tan alta a la que se requiere la energía térmica y de la escasez de membranas separado ras capaces de aguantar estas temperaturas.

Finalmente hay que tener en cuenta que la necesidad de bajas presiones, desde el punto de vista del proceso, está en contraposición con las necesidades del transporte, que es un capítulo de suma importancia en el precio final del hidrógeno.



1. NUCLEAR-ELECTROLISIS (OPT.)
- 1P. NUCLEAR-ELECTROLISIS (PES.)
2. NUCLEAR-DESC. TERMOQUIMICA (OPT.)
- 2P. NUCLEAR-DESC. TERMOQUIMICA (PES.)
3. SOLAR-DESC. TERMOQUIMICA (OPT.)
- 3P. SOLAR-DESC. TERMOQUIMICA (PES.)
4. EOLICA-ELECTROLISIS (OPT.)
- 4P. EOLICA-ELECTROLISIS (PES.)
5. GASIFICACION DEL CARBON (OPT.)
- 5P. GASIFICACION DEL CARBON (PES.)

Fig. 2.1. Comparación de los costes de producción de hidrógeno por diversos procedimientos.

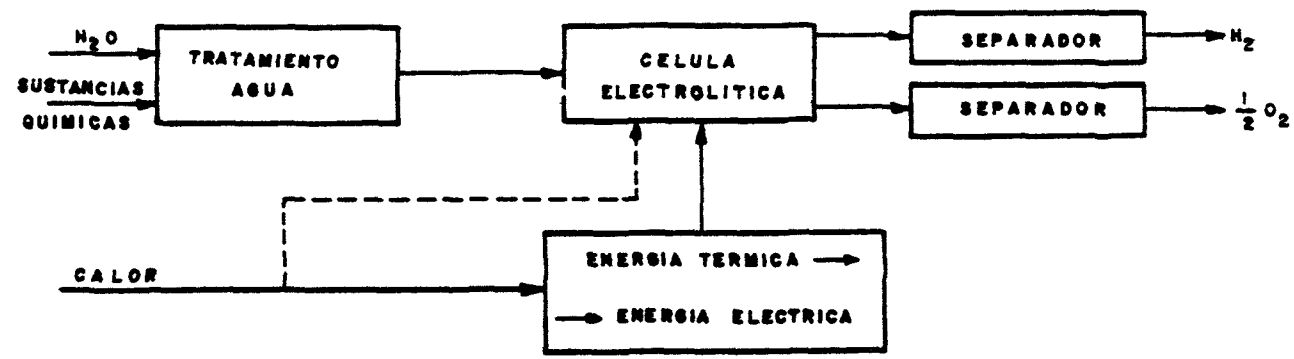


Fig. 2.2. Electrolisis del agua.

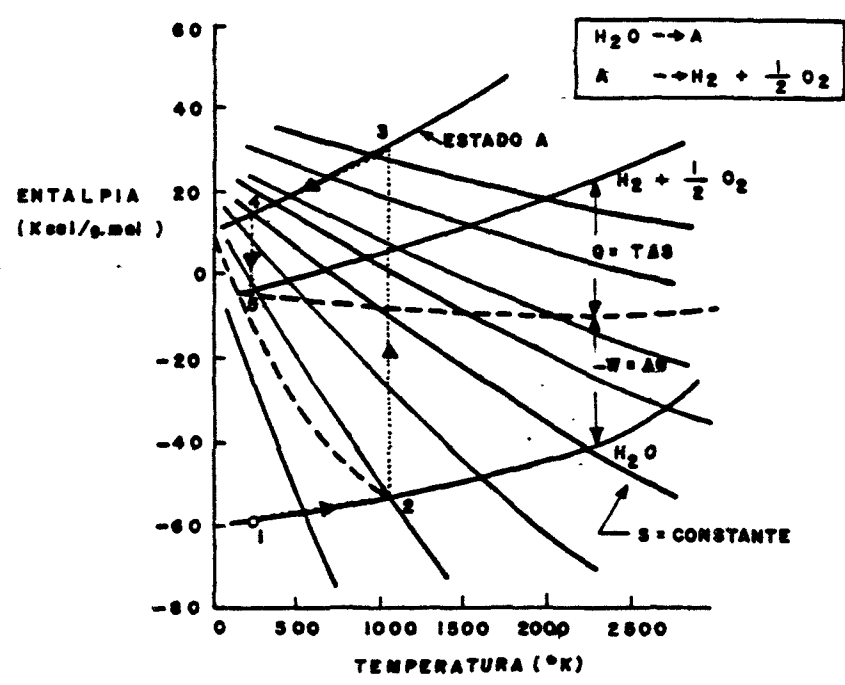


Fig. 2.3. Diagrama entalpía-temperatura para la descomposición del agua.

REFERENCIAS

- (1) R. Savage: "A Hydrogen Energy Carrier". Vol. II. Systems Analysis. NASA Grant NGT 44-005-114 (1973).
- (2) T.N. Vezirogen and S. Kakac: "Solar production of hydrogen as a means of storing solar energy". University of Miami. (1976).
- (3) Antonio Osuna Martínez: "Alternativas Energéticas". Conferencia en el Instituto Católico de Artes e Industrias. Madrid (1976).
- (4) W.J.D. Escher and T.D. Donakowski: "Competitively priced hydrogen via highefficiency nuclear electrolisis". Institute of Gas Technology (1977).
- (5) W. Hansz, G. Leeth, D. Lueck and G. Meyer: "Hydrogen Systems for Electric Energy". (1972).
- (6) K. Darrow, N. Biederman and A. Konopka: "Commodity hydrogen from off peak electricity". Institute of Gas Technologie. (1977).
- (7) D.T.Blankenship and G.D. Winget: "Hydrogen Fuel: Production by Bio-conversion". (1973)
- (8) R.E. Chao and K.E. Cox: "An Analysis of hydrogen production via closed-cicle Schemes". (1973).
- (9) S. Srinivas an and F.J. Salzano: "Prospects for hydrogen production by water electrolisis to be competitive with conventional methods" (1977).

- (10) C.L. Tsaros, J.L. Arora and K.B. Burnham; "The manufacture of hydrogen production from coal". (1977).
- (11) C.A. Rohrmann and J. Greanborg; "Large scale hydrogen production utilizing carbon in renewable resources". (1977)
- (12) A. Broggi, R. Joels, M. Morbello and B. Spelta; "A method for process evaluation applied to the thermochemical decomposition of water". (1977).
- (13) R.N. Quade; "Hydrogen production from coal using a nuclear heat source". (1977).

CAPITULO 3
=====

ALMACENAMIENTO DE HIDROGENO
=====

3. ALMACENAMIENTO DE HIDROGENO

3.1. INTRODUCCION

El hidrógeno puede almacenarse de cuatro formas; en estado gaseoso, en estado líquido, en estado sólido (en forma de hidruros) o combinado químicamente con un carburante.

El almacenamiento en forma gaseosa se ha mirado con recelo por los problemas de seguridad que plantean los depósitos de presión y por el peso de los mismos, si hay que transportarlos. El almacenamiento en estado líquido requiere el consumo de mucha energía para licuar el gas y las pérdidas por evaporación son difíciles de evitar. Los hidruros han acaparado la atención últimamente, en particular para almacenar pequeñas cantidades para impulsar vehículos; en algunos casos el inconveniente es el peso por unidad de hidrógeno liberado y en otros una temperatura de deshidrogenación excesivamente alta. El último procedimiento es muy reciente y el almacenamiento no presenta problemas, o los mismos que plantean los carburantes convencionales, ya que se trata de almacenar naftalenos, metanol o compuestos similares. El hidrógeno se consigue deshidrogenándolos catalíticamente.

En este capítulo nos limitaremos a comentar las tres primeras formas de almacenamiento y los problemas que plantean los materiales de los depósitos.

3.2. ALMACENAMIENTO EN ESTADO GASEOSO

3.2.1. Introducción

Entre los procedimientos de almacenamiento descritos anteriormente, el más atractivo es el almacenamiento en forma gaseosa, por su sencillez y porque según las previsiones a medio plazo (10 años) la única utilización rentable del hidrógeno será como combustible en forma gaseosa para producir energía primaria. Desde el principio, cuando se planteó la posibilidad de utilizar el hidrógeno para enriquecer el gas natural, se pensó en la utilización de los sistemas convencionales para el transporte y almacenamiento de gas con el consiguiente ahorro de capital, materiales e instalaciones. Sin embargo, el hidrógeno fragiliza los aceros estructurales en función de su microestructura, composición, historia térmica y resistencia. Como los actuales sistemas de almacenamiento de gas natural se han construido con diversos tipos de acero, es posible que puedan ser utilizados, en parte, para el almacenamiento del hidrógeno. El propósito de este capítulo es comentar los criterios para la utilización de los actuales recipientes y para seleccionar los materiales para nuevos depósitos.

Por desgracia, ya se han producido accidentes por roturas de depósitos que contenían hidrógeno a presión ⁽¹⁻⁴⁾. Durante los años 1964 y 1965 se fracturaron varios depósitos de la Compañía Aerojet-General (3,4) que contenían hidrógeno a unos 30 MPa (unas 300 atmósferas). Se trataba de recipientes de acero con una resistencia de 700 MPa (unos 70

Kg/mm²) y que anteriormente habian contenido nitrógeno a presiones superiores sin que se hubiera detectado el menor síntoma de deterioro. Este ejemplo sirve para alertar, si se pretende almacenar el hidrógeno utilizando la tecnología convencional.

3. 2.2. Características de los materiales relacionadas con la fragilización por hidrógeno.

A continuación se resumen algunas características de los materiales que se sabe influyen en la fragilización por el hidrógeno. Los detalles pueden consultarse en las referencias (5,6,7,8,9,10,11 y 12) al final de este capítulo.

Composición

El contenido en carbono y manganeso influye en la fragilización por hidrógeno, aumentando la sensibilidad del acero a medida que aumenta el contenido de dichos elementos (5,6,7,13) . El papel del manganeso debe tenerse en cuenta porque es un elemento utilizado con mucha frecuencia en los aceros suaves para aumentar la resistencia de la ferrita. Los resultados de los estudios realizados, básicamente los contenidos en las referencias indicadas anteriormente, sugieren que los aceros Fe-C-Mn, especialmente aquellos ligeramente aleados para conseguir mayores resistencias, no son recomendables para depósitos destinados a contener hidrógeno a presión. Otro elemento que también se ha utilizado y no parece recomendable , es el cromo (6) .

Afortunadamente, las condiciones impuestas para que estos materiales sean soldables restringen el contenido en carbono y manganeso y han inducido a la utilización de Ti y V para aumentar la resistencia; estos últimos elementos parece ser que son beneficiosos respecto a la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno y lo mismo sucede con el Si^(5,6). Con respecto al Ni, Co y Mo, no se conoce su influencia. La composición química y propiedades mecánicas de algunos aceros típicos utilizados para recipientes de presión se indica en la tabla 3.1.

En resumen, es preferible utilizar aceros con Si y Ti en vez de aceros con C y Mn y con contenidos equilibrados en Ni y C para conseguir una adecuada resistencia y tenacidad⁽¹⁴⁾.

Microestructura

La mayoría de los recipientes son de acero, ligeramente aleado para conseguir resistencias aceptables, con un tratamiento de temple y revenido. Cuando el revenido está bien hecho, la microestructura es relativamente resistente al hidrógeno (es decir, en igualdad de condiciones es más resistente si el revenido elimina las tensiones residuales). En aceros suaves, las estructuras obtenidas por un normalizado y revenido que contienen perlita son susceptibles a la fragilización por hidrógeno^(5,6). Los aceros con esta microestructura deben utilizarse con precaución.

Soldaduras

Los depósitos se constituyen, casi exclusivamente, soldando. Se sabe, como regla general, que para que un acero sea soldable no debe contener más de un 0'28% de C, ó una cantidad de carbono equivalente ($C + 0'25 Mn$) inferior a 0'55%⁽¹⁵⁾. Por encima de estos niveles es necesario precalentar las uniones ó utilizar electrodos de bajo contenido en hidrógeno y, en cualquier caso, están proscritos los aceros con más de un 0'32% de C, ó 0'65% en carbono equivalente. Alguno de los aceros indicados en la tabla 3.1 están en el borde de los requisitos y uno de ellos, claramente no lo cumple.

A medida que aumentan los elementos aleantes se aumenta el riesgo de formación de martensita debido al aumento de la templabilidad del acero y a la posibilidad de un enfriamiento rápido porque el metal que rodea a la soldadura esté frío. La martensita no revenida es, posiblemente, una de las microestructuras más sensibles a la fragilización por hidrógeno⁽⁵⁻⁷⁾ y los "puntos duros" (hard spots), producidos por esta causa en las soldaduras son temibles. Los depósitos son estructuras particularmente vulnerables a este fenómeno, por ello no es de extrañar que, frecuentemente, se especifique un tratamiento de revenido después de la soldadura.

La técnica de la soldadura en recipientes de presión es una técnica altamente especializada y regida por unas especificaciones muy conservadoras^(16,17). A pesar de seguir estas especificaciones, se registraron fisuras en depósitos de la Compañía Aerojet-General, lo que

indica que aún teniendo en cuenta las modernas y sofisticadas técnicas para soldar se pueden producir, y de hecho se han producido, roturas por fragilización por hidrógeno.

Resistencia del material y tensión de trabajo

Como se comentará en el próximo capítulo, si se pretende utilizar los sistemas actuales de transporte y almacenamiento de gas natural para distribuir y almacenar hidrógeno y conseguir la misma eficacia, es preciso aumentar la presión del hidrógeno lo que implicaría un aumento de la tensión de trabajo del material.

Tanto el aumento de la tensión de trabajo como la utilización de aceros con mayor carga de rotura, aumentan los riesgos de fragilización por hidrógeno.

Este problema se agudiza con los materiales para la maquinaria auxiliar al almacenamiento y transporte; válvulas, pistones, grifos, etc. Los aceros de alta resistencia que se utilizan en los dispositivos comerciales se fragilizan y, a pesar de que se esté estudiando el problema de la compatibilidad hidrógeno-acero de alta resistencia (18,19), apenas se ha progresado en esta dirección.

3.2.3. Características de los depósitos para almacenar hidrógeno

Presión y pureza del hidrógeno

La fragilización por hidrógeno aumenta al aumentar la pre-

si3n del gas, pero la severidad del fen3meno depende del tipo de acero. En la figura 3.1 se muestra c3mo la ductilidad relativa (medida como cociente entre la ductilidad en presencia de hidr3geno y la ductilidad en aire) disminuye con la raiz cuadrada de la presi3n del hidr3geno y puede observarse que el acero que se comporta mejor no es el de menor l3mite el3stico, indicando que la regla de que un acero es tanto peor cuanto mayor es un l3mite el3stico debe utilizarse con bastantes precauciones.

Es dif3cil establecer a partir de qu3 presi3n la fragilizaci3n es importante, entre otras cosas porque el concepto de importancia es relativo. La experiencia indica que para aceros como los de la tabla 3.1, apenas se producen accidentes para presiones por debajo de 7 MPa (unas 70 atm3sferas). Para presiones superiores, o para aceros de alto l3mite el3stico, es preciso estudiar cada caso por separado y, parece ser que, por encima de 20 MPa (unas 200 atm3sferas) los problemas son frecuentes.

La pureza del hidr3geno es otro par3metro importante. Seg3n algunos autores, la tendencia a la fragilizaci3n aumenta con la pureza (20), debido a que ciertas impurezas, como el ox3geno, inhiben el proceso de fragilizaci3n (21,22). Desgraciadamente, los inhibidores m3s efectivos como son las mol3culas de CO, CS₂, N₂O y SO₂, son perjudiciales tanto para la combusti3n como para la contaminaci3n. Quiz3 el empleo de mol3culas org3nicas, como el acetileno C₂ H₂, o del ox3geno, cuidadosamente dosificado, podr3an reducir el riesgo de fragilizaci3n. De todos modos el papel de las impurezas no est3 claro, por lo menos

por dos motivos. En primer lugar porque su efectividad disminuye al aumentar la presión del hidrógeno (23) y porque hay impurezas que catalizan la absorción del hidrógeno absorbido y aceleran el proceso de fragilización (24,25). En estos momentos sería prematuro creer que con la adición de algunas impurezas se podría evitar el problema de la fragilización por hidrógeno.

Comportamiento de algunos depósitos

La utilización de los depósitos convencionales para el almacenamiento del hidrógeno a presiones elevadas, por encima de los 14 MPa (140 atmósferas) es arriesgado porque todos los aceros indicados en la tabla 3.1 son susceptibles a la corrosión bajo tensión (4,20). Como consecuencia de las roturas ya citadas, en los depósitos de la compañía Aerojet-General la NASA procedió a evaluar el estado de sus depósitos; algunos tuvieron que ser retirados y la presión de trabajo tuvo que reducirse en la mayoría de los restantes (3). Al analizar las causas de la fisuración de los depósitos se encontró una buena correlación con soldaduras defectuosas (3,4), por ello cobra importancia el caso de un depósito "sin costuras", construido con un acero ASTM A372-IV conformando en caliente los extremos de un tubo fabricado por extrusión, que después de más de 16 años almacenando hidrógeno a presión no presenta defectos (26). Las soldaduras son, por consiguiente, uno de los aspectos más delicados de los depósitos destinados a almacenar hidrógeno a presión. Aceros con una misma susceptibilidad al hidrógeno, como por ejemplo ASTM A517-F y A302-B, se comportan de un modo muy distinto cuando están soldados (10).

Esta característica debe tenerse en cuenta cuando se examinen datos de laboratorio sacados de probetas no soldadas.

Una forma de evitar las soldaduras y los problemas que entrañan, consiste en revestir interiormente los depósitos con una delgada camisa de acero inoxidable. Esta técnica se utiliza bastante en la industria del petróleo⁽²⁷⁾ y requiere tomar muchas precauciones para asegurar la integridad del revestimiento.

En la Tabla 3.2, tomada de las referencias (4) y (28) se resumen algunas roturas conocidas, indicando el material, condiciones de trabajo y tipo de rotura.

Por último, conviene remarcar que todos los depósitos mencionados se proyectaron y construyeron siguiendo las normas ASME Pressure Vessel Code, ó similares. Es probable que estas normas se modifiquen en un futuro para contemplar los problemas que provoca el hidrógeno ya que, actualmente, el seguirlas con fidelidad, ó el que el depósito se comporte adecuadamente con gas natural, no garantiza un servicio seguro con el hidrógeno.

3.2.4. Conclusiones.

Los aceros utilizados en depósitos convencionales no son adecuados cuando se trata de almacenar hidrógeno a presión, por las razones expuestas anteriormente.

Una solución al problema de los depósitos la pueden proporcionar los recubrimientos interiores de acero inoxidable. Aunque esta

camisa interior no tenga misión resistente es esencial asegurar su integridad ya que una fuga podría ocasionar la rotura del recipiente. Una forma de asegurarla, consiste en proyectar "salidas de emergencia" para el hidrógeno, por ejemplo, colocando pequeños espaciadores entre la camisa de chapa y el recipiente, evitando que la presión de hidrógeno crezca en la interfase y situando válvulas de seguridad para detectar y airear las posibles fugas.

Deben esmerarse las precauciones si se intenta extrapolar la experiencia conseguida con los pequeños depósitos cilíndricos utilizados en el laboratorio, por lo general están contruidos con aceros de bajo límite elástico y trabajan a presiones moderadas. Intentar aumentar la presión con materiales de mayor límite elástico puede ser peligroso.

Es necesario planificar un sistema de inspección que permita detectar la aparición de las fisuras y tomar las medidas necesarias. Los depósitos deben ser visitables y conviene especificar las técnicas de auscultación para asegurar la integridad del revestimiento interior.

En resumen, el almacenamiento del hidrógeno en forma gaseosa a presiones altas y a escala industrial, en principio, es realizable; pero es preciso una juiciosa elección de los materiales, una esmerada ejecución de los depósitos, con un especial cuidado en las soldaduras y una minuciosa inspección antes de utilizarlos. De todos modos hace falta una mayor investigación en el campo de los materiales.

3.3. ALMACENAMIENTO EN ESTADO LIQUIDO

3.3.1. Técnicas de licuefacción

La energía necesaria para licuar un gas depende de la temperatura de partida y de su temperatura de condensación. Esta última es de unos 20 °K (- 253 °C) para el hidrógeno. El trabajo teórico, deducido a partir de un ciclo de Carnot, aumenta al disminuir la temperatura de condensación siendo igual a $Q (T_1 - T_2) / T_2$; donde Q es el calor absorbido del foco frío y T_1 y T_2 son las temperaturas de los focos caliente y frío, respectivamente. A este trabajo hay que añadirle la energía gastada en aumentar la irreversibilidad y en compensar las pérdidas. Por todo ello, para conseguir licuar con eficiencia es preciso una esmerada selección de los procesos de refrigeración y una elección juiciosa de los equipos.

Para conseguir la licuefacción a escala industrial suelen utilizarse tres técnicas diferentes;

a.- Enfriamiento por expansión isentálpica (efecto Joule-Kelvin). Para ello es preciso que las condiciones iniciales del hidrógeno (presión y temperatura) estén dentro de la región de inversión. Como la temperatura máxima de inversión para el hidrógeno es de 204 °K, es preciso enfriar el gas por debajo de esta temperatura y, por consiguiente, el hidrógeno no puede licuarse utilizando solamente esta técnica.

- b.- Enfriamiento por expansión adiabática. El gas, al expansionarse, trabaja contra la presión exterior y disminuye su temperatura. En un proceso ideal, un compresor comprimiría isotérmicamente al hidrógeno que después entraría en un refrigerante donde, a presión constante, sufriría una disminución de temperatura y entropía y, finalmente, se le dejaría expansionarse, adiabáticamente, realizando un trabajo (en una turbina centrífuga que se puede usar como generador). Aunque el descenso de temperatura obtenido por este proceso es superior al que se produce por efecto Joule-Kelvin, para idéntica variación de presión, las dificultades técnicas para provocar una expansión del gas con trabajo exterior son superiores a las que exige la expansión isentrópica y por ello, en un proceso industrial se usan ambos métodos en serie.
- c.- Enfriamiento por intercambio de calor. En los dos procedimientos descritos, se enfriaba el hidrógeno antes de su expansión. Ello se consigue por intercambio de calor con un refrigerante, que normalmente es nitrógeno líquido.

Los detalles de la licuefacción están descritos en textos especializados (Referencias 29, 30, 31, 32, por ejemplo), y en todos los casos se utilizan durante el proceso las tres técnicas señaladas anteriormente.

3.3.2. Problemas que presenta el hidrógeno líquido

Aparte del problema de la fragilización de los materiales,

la licuación del gas, debido a la baja temperatura de condensación, necesita un alto grado de pureza del hidrógeno. La coexistencia de dos estados cuánticos, el orto y el para hidrógeno, añade una nueva dificultad al proceso.

La molécula de hidrógeno está formada por dos átomos, cuyos espines nucleares pueden tener el mismo sentido, o sentido contrario. En el primer caso, (ortohidrógeno) la energía de la molécula es ligeramente superior a la del segundo (parahidrógeno). En consecuencia, la entalpia del parahidrógeno líquido es menor que la del ortohidrógeno líquido. Por consiguiente, para refrigerar hidrógeno hará falta tanta más energía cuanto mayor sea el contenido en parahidrógeno. No obstante, lo más rentable antes de licuar, como veremos a continuación, es aumentar al máximo el contenido en parahidrógeno.

La proporción relativa de las especies orto y para, depende de la temperatura. En el punto de ebullición el contenido en parahidrógeno es del orden del 99'79 %, mientras que a 300 °K (hidrógeno normal) sólo es del 25 %. Al enfriar el hidrógeno normal la variedad orto se convierte espontáneamente en para, aunque lentamente si el proceso no está catalizado. Durante el almacenamiento esta conversión libera calor que produce vaporización y pérdidas en el líquido almacenado. La velocidad inicial de conversión es del orden del 1 % por hora y al cabo de una semana puede haberse transformado el 50 %. Para impedir pérdidas por este mecanismo, los sistemas de licuefacción deben equiparse con reactores catalíticos que aceleren la reacción y produzcan hidrógeno líquido con un alto contenido en parahidrógeno, del orden del 95 % o más.

Normalmente, el hidrógeno contiene impurezas de nitrógeno, oxígeno, monóxido y dióxido de carbono, metano y vapor de agua. Estas impurezas solidifican antes de que se licúe el hidrógeno y pueden obstruir los intercambiadores de calor. El oxígeno, además, puede producir mezclas explosivas. Los niveles máximos de impurezas que suelen admitirse son del orden de 1 p.p.m. Se han comercializado dos procedimientos para purificar el hidrógeno destinado a la licuefacción. Uno está basado en un proceso de absorción continua a bajas temperaturas (33) que elimina las impurezas disolviéndolas en líquidos hidrocarburos subenfriados, el otro procedimiento(34) las elimina por absorción en la superficie de determinados compuestos, como la gel de sílice.

Respecto a los materiales, la experiencia de la NASA en sus programas Apolo y Skylab indica que los problemas que se presentaron no se debieron exclusivamente al hidrógeno. Por ejemplo, la corrosión detectada en espigas y válvulas de acero inoxidable se debió a una mala selección de los materiales. Los problemas de fragilización por hidrógeno se agravan en aquellas zonas donde el hidrógeno esté en forma gaseosa, como se comentó en el apartado anterior. Los depósitos utilizados, de acero inoxidable ó de aluminio, no han presentado problemas serios. Cuando se utilizan aceros inoxidables austeníticos para almacenar hidrógeno líquido durante mucho tiempo parece ser que hay una tendencia a la formación de martensita, en mayor o menor grado, dependiendo de la composición del acero. Se ha observado al enfriar aceros del tipo 304 y no en los tipos 310 ó 316. Este fenómeno se ha estudiado poco y necesita una investigación más detallada.

En conclusión, la licuefacción del hidrógeno y su almacenamiento pueden realizarse a escala industrial. Los problemas de materiales y el proyecto de los depósitos son menores que los citados al comentar el almacenamiento en forma gaseosa. El mayor inconveniente está en la enorme cantidad de energía que es preciso gastar para licuar el gas y que de momento no se vislumbran soluciones para disminuirla. Un estudio reciente sobre este tema (34) distribuye la energía gastada según el siguiente cuadro:

	<u>KJ/g.</u>	<u>%</u>
Compresores	9'496	37'96
Turbinas	3'242	12'96
Intercambiadores de calor	3'166	12'65
Convertidores	1'021	4'08
Expansión Joule-Kelvin	1'127	4'50
Mezolas	0'408	1'63
Fugas de calor	0'286	1'14
Refrigerador con nitrógeno	6'260	25'02
Otras pérdidas	0'015	0'06
- Total	<u>25'021</u>	<u>100'00</u>
- Energía teórica (Carnot)	<u>14'070</u>	
	39'091	

donde se aprecia que la energía perdida en los compresores y en el refrigerador supera el trabajo necesario para realizar un ciclo ideal, consiguiéndose un rendimiento del 36%.

3.4. ALMACENAMIENTO EN ESTADO SOLIDO

3.4.1. Generalidades sobre los hidruros

En unas condiciones definidas de presión y temperatura, determinados elementos pueden combinarse químicamente con el hidrógeno de forma reversible, pudiéndose conseguir capacidades de absorción muy importantes. El estudio de los hidruros, principalmente los metálicos, se ha intensificado en estos últimos años. Un hidruro será más adecuado para almacenar hidrógeno cuanto mejor cumpla las condiciones siguientes:

- Capacidad elevada de almacenamiento
- Presión y temperatura de almacenamiento moderadas.
- Una cinética rápida, tanto de hidrogenación como de deshidrogenación.
- Estabilidad en el aire, a la presión atmosférica y a la temperatura ambiente.
- Vida larga, en función del número de ciclos de hidrogenación.
- Mantenimiento simple; materiales masivos o en forma pulverulenta.
- Seguridad en el manejo: caudal y presión débiles para el hidrógeno obtenido.
- Coste compatible con las otras tecnologías.

Los principales hidruros que cumplen, más o menos, los requisitos enunciados y que se están estudiando actualmente son:

- Hidruros de litio: LiH
- Hidruros de magnesio y de las aleaciones Mg_2Ni y Mg_2Cu : MgH_2 ,
 Mg_2NiH_4 , $(\text{MgCu}_2 - 3\text{MgH}_2)$

- Hidruros de vanadio y niobio: VH_2 , NbH_2
- Hidruros de titanio y de la aleación Fe-Ti: TiH_2 y TiFeH_2
- Hidruros de las aleaciones del tipo AB_5 , donde A es una tierra rara y B un metal (Fe, Co, Ni, Cu). Una de las aleaciones más estudiadas es la Ni_5 , el hidruro correspondiente es el LaNi_5H_6 .
- Hidruros de las aleaciones del tipo $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Ni}_5$, donde $\text{M} = \text{Y}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg}, \text{Ti}$, ó bien, hidruros de las aleaciones del tipo $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}'_x$, siendo $\text{M}' = \text{Cu}, \text{Al}, \text{In}, \text{Si}$. Variando la composición pueden conseguirse cambios en las propiedades termodinámicas y estructurales, presión de equilibrio cinéticas de absorción y desorción, etc.

También es posible mezclar los hidruros descritos para mejorar las propiedades. Por ejemplo, la experiencia demuestra que la hidru-
ración del magnesio se facilita con la presencia de otro cuerpo que forme un hidruro menos estable termodinámicamente, lo que conduce a la utilización de sistemas del tipo $\text{Mg} + \text{LaNi}_5$. Concretamente el compuesto Mg_9LaNi_5 sería interesante estudiarlo⁽³⁵⁾.

3.4.2. Condiciones termodinámicas para la utilización de los hidruros

La formación de los hidruros que se describen a continuación es exotérmica, es decir, que se libera calor cuando se absorbe hidrógeno como se indica en la tabla siguiente⁽³⁶⁾.

Hidruro	FeTiH	VH_2	Mg_2NiH_4	ZrH_2	LiH
- H (KJ/mol)	28	40	74	166	181

Estos hidruros son reversibles. Cuanto menor es el calor de formación más fácil es la descomposición térmica. Por consiguiente, el hidrógeno puede obtenerse a partir del hidruro, ya sea calentándolo o bien disminuyendo la presión por debajo de la presión atmosférica. Por ejemplo, para el MgH_2 se precisa una temperatura de 285°C , para el $\text{La-Ni}_5\text{H}_6$ y el VH_2 bastan 20°C y el FeTiH se descompone a -13°C . A cada temperatura un hidruro está en equilibrio con una determinada presión parcial de hidrógeno. En la figura 3.2, tomada de la referencia (36), se indican las condiciones de equilibrio, T y p , para los siguientes hidruros: LaH_2 , CaH_2 , NaH , NH_3 , MgH_2 , $\text{PdH}_{0.6}$, VNbH_3 y TiFeH .

La presión de descomposición no es solamente función de la temperatura, sino del tanto por ciento de hidrógeno en fase sólida, cuando la composición estequiométrica del hidruro no se ha alcanzado. En la figura 3.3 se indica la evolución isoterma de la presión de equilibrio en función del porcentaje de hidrógeno en el FeTiH . La presión de equilibrio aumenta a medida que se absorbe el hidrógeno hasta un punto A. Se trata, por consiguiente, de una solución sólida de hidrógeno intersticial más que de un verdadero compuesto. Al aumentar la concentración aparece una segunda fase con la composición de B, por ello, un aporte de hidrógeno no producirá un aumento de presión hasta que no se haya transformado todo el sólido en hidruro de composición B. A partir de B, un aumento de la concentración de hidrógeno produce un nuevo incremento de la presión. Los diagramas de presión-composición presentan frecuentemente un fenómeno de histéresis, debido a las tensiones internas creadas durante la formación del hidruro, que se traduce en una disminución de varias atmósfe-

ras en la zona horizontal AB. Generalmente este fenómeno desaparece a temperaturas superiores a los 300 °C, debido a la mayor movilidad de los defectos. La longitud del tramo AB de la isoterma es importante porque permite conocer la capacidad de almacenamiento de estos materiales.

La realidad, desgraciadamente, es más compleja que el esquema descrito hasta aquí. Los hidruros son muy sensibles a las impurezas que catalizan los fenómenos de absorción-desorción. La cinética del proceso, en general, no es sencilla y suelen competir varios procesos. En el magnesio, por ejemplo, después de unos veinte ciclos de hidrogenación-deshidrogenación, la actividad disminuye notablemente debido a la formación de capas superficiales de hidruros y de óxidos. En estos casos la relación superficie/volumen es muy importante y así, una superficie de 2 m²/g de magnesio, permite una cinética de hidrogenación satisfactoria en una atmósfera no oxidante. En peso, el magnesio es capaz de almacenar 4 veces más que las aleaciones de Fe-Ti y 6 veces más que las aleaciones de LaNi₅.

Como resumen, en la tabla siguiente, se presentan algunas propiedades de los hidruros en relación con el almacenamiento del hidrógeno⁽³⁾.

	LaNi_5H_6	FeTiH_2	MgNiH_4	MgH_2
gramos de H por Kg. de material	13'7	18'5	37	77
T de descomposición ($^{\circ}\text{C}$) a presión atmosférica	16	-19	252	285
velocidad de formación	elevada	lenta	elevada	muy lenta
velocidad de descomposición	elevada	elevada	elevada	elevada
coste en pesetas por Kg. (Peseta de Agosto 1977)	6000	300	1000	125

Materiales para depósitos

Los problemas que plantean los materiales en relación con el almacenamiento en forma de hidruros difieren bastante de los mencionados al comentar el almacenamiento en fase gaseosa o líquida. Aquí, las temperaturas altas, las presiones elevadas y los ciclos térmicos deben tenerse en cuenta al proyectar el depósito.

Consideremos, por ejemplo, el depósito construido en el Brookhaven National Laboratory que utiliza un hidruro de hierro y de titanio ($\text{FeTiH}_{1,6}$) para almacenar hidrógeno. El recipiente se construyó a partir de un trozo de tubería de acero inoxidable (tipo 316) de 30 cm. de diámetro y 6 mm. de espesor. El depósito está proyectado para trabajar con hidrógeno a temperatura ambiente y a una presión de 3 MPa (unas 30 atmósferas). La máxima temperatura que alcanza el hidrógeno durante un ciclo de hidrogenación-deshidrogenación es de 60 $^{\circ}\text{C}$. A estas temperaturas y presiones los riesgos son mínimos.

No obstante, pueden surgir problemas si algún día se cambia el tipo de hidruro, por ejemplo, si se utilizara titanio, o magnesio (TiH_2 ó MgH_2). Las temperaturas máximas de funcionamiento podrían llegar hasta los 600 °C y los 400 °C respectivamente. A estas temperaturas la fragilización por hidrógeno sería un problema, tanto para un acero convencional como para un acero inoxidable.

3.5. CONCLUSIONES

La solución más viable, a corto plazo, si se pretende operar con una planta piloto que produzca hidrógeno, lo almacene, lo distribuya y lo queme, es el almacenamiento en forma gaseosa. Los depósitos pueden construirse, pero es preciso una juiciosa elección de los materiales, una esmerada ejecución (especialmente en las soldaduras) y una minuciosa inspección antes de utilizarlos. Si se pretende construir el depósito con un sólo material, el principal problema será el económico, ya que los aceros convencionales no son adecuados. Una solución más acertada consiste en recubrir el interior con una delgada camisa de acero especial con una misión impermeabilizante y relegar la misión resistente a un acero convencional. Este es un ejemplo más de una utilización racional de los materiales y de un proyecto orgánico⁽³⁸⁾. Aún así hace falta investigar. Todo esfuerzo destinado a la investigación y desarrollo de aleaciones resistentes a la fragilización por hidrógeno mejorará las posibilidades de utilización de nuestros materiales y evitará una mayor dependencia tecnológica del extranjero.

El almacenamiento de hidrógeno en estado líquido puede realizarse a escala industrial. Los problemas de materiales y el proyecto de los depósitos son menores que cuando se trata de almacenarlo en estado gaseoso, debido a la menor temperatura y presión. El mayor inconveniente está en la gran cantidad de energía que es preciso gastar para licuar el gas y en las precauciones que deben tomarse para evitar pérdidas por evaporación.

Los hidruros metálicos ofrecen una técnica original y segura para almacenar hidrógeno. La capacidad de almacenamiento de estos compuestos es igual o mejor que la del hidrógeno licuado. Uno de los inconvenientes de este procedimiento es que debe suministrarse calor al hidruro para que libere el hidrógeno y disponer de un sistema que absorba el calor desprendido cuando almacene el gas. La versatilidad de los hidruros permite utilizarlos específicamente según las necesidades. Por ejemplo, las aleaciones de hierro-titanio son un excelente material para depósitos donde el peso no sea un factor limitativo, mientras que en el caso contrario los hidruros de magnesio son los más indicados. Es preciso fomentar la investigación en los aspectos físico-químicos del estado sólido relacionados con la formación de hidruros, por el importante papel que desempeñarán estos materiales en el futuro.

A lo largo de este capítulo se ha tenido en mente, casi siempre, el tipo de depósito grande para abastecer un complejo industrial o una ciudad. La imaginación de los científicos no se ha detenido en este esquema y se han propuesto depósitos gigantescos, como pueden ser bolsas de petróleo vacías y grutas⁽³⁹⁾. Tampoco se han comentado los depósitos

pequeños⁽⁴⁰⁻⁴²⁾ destinados a coches, autobuses o aviones y que, sin ninguna duda, tienen un gran mercado potencial.

El camino está abierto y es posible almacenar hidrógeno en diversas formas. El estudio detallado de la geometría y disposición de los depósitos depende de los objetivos a alcanzar en una segunda etapa; depósitos para ciudades, para industrias o para vehículos. La Universidad Politécnica de Madrid dispone de equipos y personal capacitado para proyectar un sistema de almacenamiento y seleccionar los materiales más adecuados.

Tabla 3.1

ACEROS PARA RECIPIENTES DE PRESION

	C	Mn	C _{equiv.}	Ni	Mo	Otros	R _{0.2} (MPa)	R _{máx} (MPa)
ASTM A302-B	0.20	1.15-1.50	0.49-0.58	-	0.45-0.60	-	345	690
ASTM A372-IV	0.40-0.50	1.40-1.80	0.75-0.95	-	0.15-0.25	-	450	725
ASTM A517-F	0.10-0.20	0.6 -1.0	0.25-0.45	0.7-1.0	0.40-0.60	0.15 V 0.15/0.50 Cu 0.40/0.65 Cr	690	860
ASTM A533-B	0.25	1.15-1.50	0.54-0.63	0.40-0.70	0.45-0.60	-	485	690
1146a (A.O. Smith)	0.22	1.10-1.50	0.50-0.60	0.40-0.70	-	0.15 V	550	725
F 6305	0.20	0.30-1.10	0.28-0.48	-	-	-	235/200	480/360
F 6310	0.23	0.40-1.10	0.33-0.51	-	-	-	265/235	530/410
F 6315	0.23	0.50-1.60	0.36-0.63	-	-	-	295/275	580/460
F 6320	0.25	0.80-1.70	0.45-0.68	-	-	-	355/315	630/510
F 1251	0.27-0.33	0.60-0.90	0.42-0.56	-	0.15-0.25	0.85-1.15 Cr	740/410	1100/650
F 1280	0.32-0.38	0.50-0.80	0.45-0.58	0.70-1.0	0.15-0.30	0.60-0.90 Cr	780/420	1100/650

Tabla 3-2

ROTURAS EN DEPOSITOS PARA ALMACENAR HIDROGENO A PRESION

Fecha	Situación	Nº de roturas	Presión (MPa)	Material	Tipo de rotura
1964'65	Aerojet	5	35	1146 a	En soldaduras
1965	Aerojet	3	35	A 517-F	Fisuras, hasta de 1'3 m.
1966	NASA	3	20	A 517-F	Rotura de la camisa interna.
1967	Aerojet	1	25	A 517-F	Fisuras, hasta de 1'5 m.
-	Sud Aviation	1	120	Maraging	Explosión

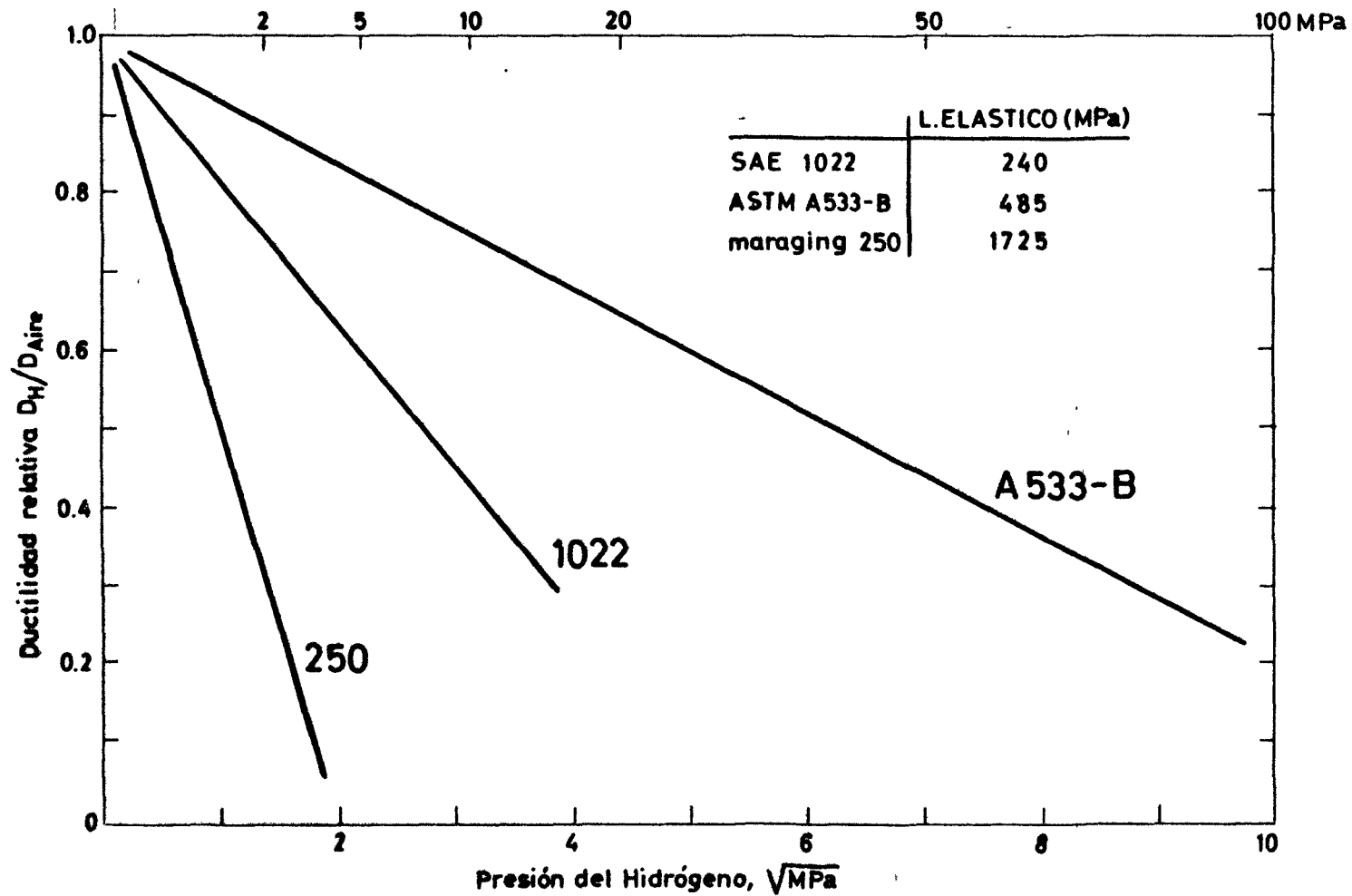


Figura.- 3.1.

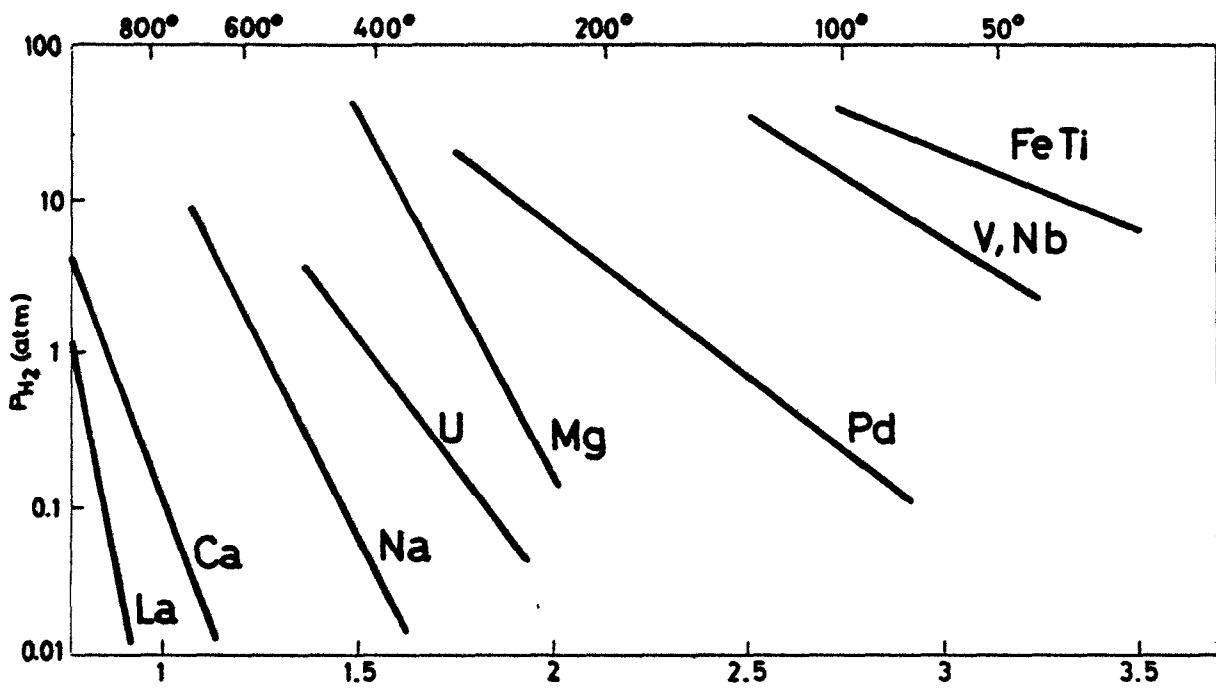


Figura.-3.2.

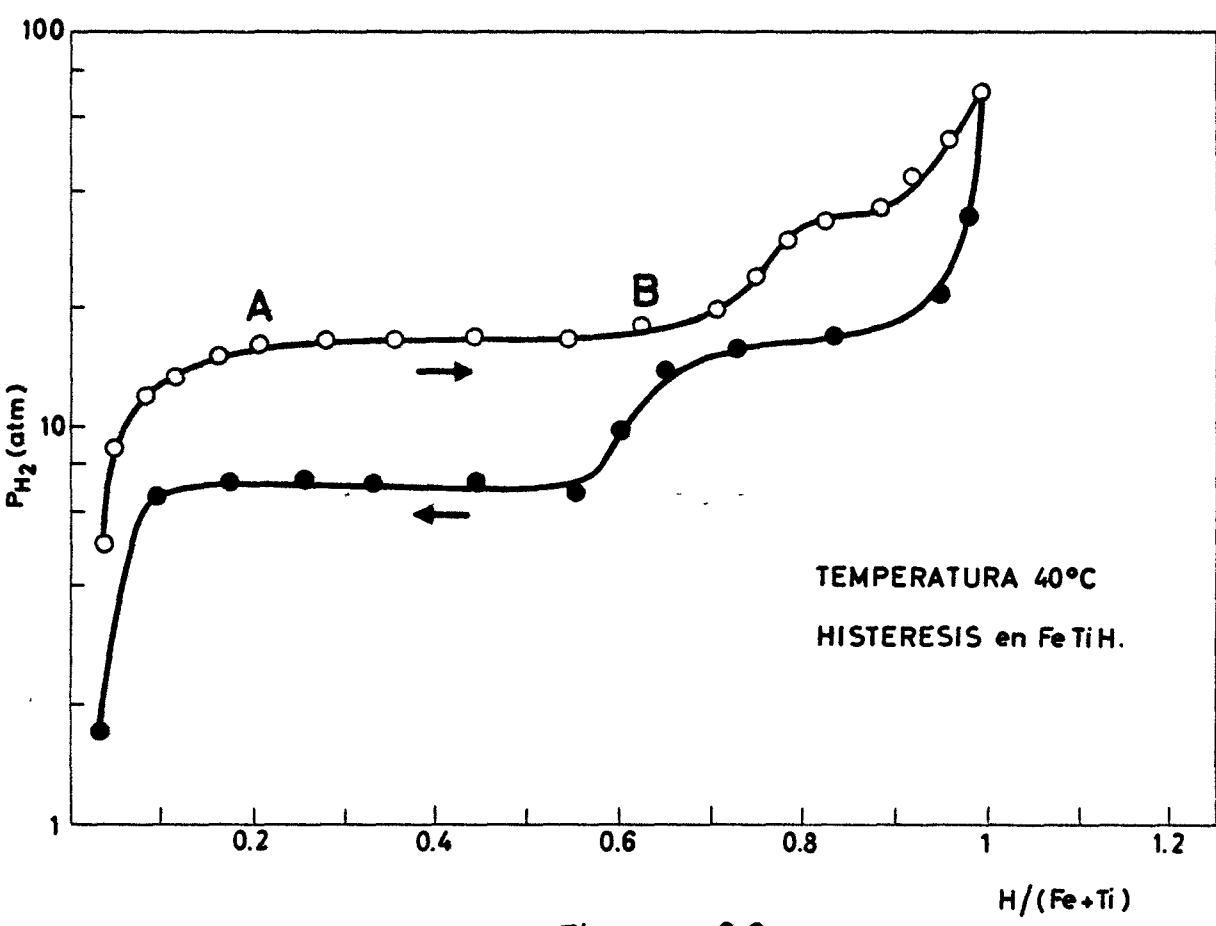


Figura.- 3.3.

REFERENCIAS

- (1) F.J. Edeskuty. Los Alamos Scientific Laboratory, Los Alamos, N.M., private communication, (1975).
- (2) J.H. Swisher, S.C. Keeton, A.J. West & A.T. Jones, Report SAND74-8219, Sandia Laboratories, Livermore, Cal., Sept. (1974)
- (3) W.B. McPherson & C.E. Cataldo, Recent Experience in High Pressure Gaseous Hydrogen Equipment Operated at Room Temperature, Technical Report No. D8-14.1, A.S.M. Report Systems, Metals Park, (1968).
- (4) J.S. Laws, V. Frick & M. McConnell, Hydrogen Gas Pressure Vessel Problems in the M-1 Facilities NASA CR-1305, Aerojet-General Corp. Sacramento, Cal., Mar. (1969).
- (5) I.M. Bernstein & A.W. Thompson, The effects of metallurgical variables on the environmental fracture of steels, Int. Metall. Rev., in press.
- (6) A.W. Thompson & I.M. Bernstein, The role of metallurgical variables in hydrogen-assisted environmental fracture. Advances in corrosion Science and Technology, eds., M.G. Fontana & R.W. Staehle, Vol. 7, Plenum, in press.
- (7) I.M. Bernstein & A.W. Thompson, Alloy and Microstructural Design, Eds., G.S. Ansell and J.K. Tien, pp. 303-47. Academic Press, New York (1976).

- (8) A.R. Troiano, Trans. A.S.M. 52, 54-80 (1960)
- (9) I.M. Bernstein, Mater. Sci. Eng. 6, 1-19 (1970)
- (10) R.P. Jewett, R.J. Walter, W.T. Chandler & R.P. Frohberg, Hydrogen-environment Embrittlement of Metals, NASA Report CR 2163, Rocketdyne Div., Rockwell International, Canoga Park, Cal., 1973.
- (11) M.R. Louthan, Hydrogen in Metals eds., I.M. Bernstein & A.W. Thompson, pp. 53-75, A.S.M. Metals Park (1974).
- (12) A.W. Thompson & I.M. Bernstein, Rev. Coating Corrosion, 2, 3-44 (1975).
- (13) G. Sandoz, Met. Trans. 2, 1055-63 (1972).
- (14) Proceedings of Line Pipe Session, Micro Alloying '75, Int. Symposium on High-Strength Low Alloy Steels, Washington, D.C. Oct. 1-3, 1975:
- (15) G.E. Linnert, Welding Metallurgy - Carbon and Alloy Steels (3rd Ed.) Vol. 2, A.W.S., New York (1967).
- (16) U.S. Code of Federal Regulations, Title 49, Part 192, revised Oct. 1974. These regulations supersede the familiar American National Standard B31, and incorporate API Standard 1104 on welding.
- (17) ASME Boiler and Pressure Vessel Code. Sections VIII and IX.
- (18) A.W. Thompson, Met. Trans. 5, 1855-61 (1974)
- (19) A.W. Thompson & J.A. Brooks, Met. Trans. 6A, 1431-42 (1975).

- (20) W.T. Chandler & R.J. Walter, Hydrogen Energy, ed., T.N. Veziroglu, Part B, pp. 1057-78. Plenum, New York (1975).
- (21) G.G. Hancock & H.H. Johnson, Trans. TMS-AIME 236, 513-16 (1966)
- (22) H.W. Liu, Y-L. Hu & P.J. Ficalora, Engng Fract. Mech. 5, 281-92 (1973).
- (23) A.J. Jacobs & W.T. Chandler, Scripta Met. 9, 767-69 (1975).
- (24) M. Elices y J. Climent, Corrosion failures of prestressed concrete pipes 2nd. Symposium on stress corrosion, Vol. 1, 1-12. Arnhem (1973).
- (25) M. Elices y J. Climent. Un ensayo con agua destilada para determinar la susceptibilidad de los aceros a la corrosión fisurante bajo tensión. Materiales de construcción, últimos avances. Vol. 150-151 (203-205) (1973).
- (26) A.W. Loginow & E.H. Phelps, Corrosion 31, 404-12 (1975).
- (27) A.W. Thompson, Structural materials use in a hydrogen economy paper No 37c., A.I. Ch. E. Annual Meeting. Washington, Dec. 1974 to be published, Int. J. Hydrogen Energy.
- (28) McPerson W.B. & Cataldo C.E. Recent Experience in high pressure gaseous hydrogen equipment at room temperature. Paper D8-14. 1 ASM. Oct. 1968.

- (29) Vander Arend P.C. Large Scale liquid Hydrogen Production CEP 57, Vol. 10, 62, (1961).
- (30) Baker C.R. & Matsch L.C. Production and Distribution of liquid Hydrogen - Adv. in Petroleum Chemistry and Refining. Vol. 10, Interscience, 1965.
- (31) Newton, C.L. Hydrogen production, liquefaction and use cryogenic Eng. News 8,50 (1967) y 9, 24 (1967).
- (32) Barron R. Cryogenic Systems, McGraw-Hill 1966.
- (33) Baker C.R. y Paul R.S. Purification of liquefaction grade Hydrogen CEP 59, 8, 61. (1963).
- (34) Baker C.R. & Shaver R.L. A study of the efficiency of hydrogen liquefaction. Energy Conference. Miami 2B 17. 1975
- (35) Elkholy A., Galland J., et al. Trabajos realizados en L'Ecole Central des Arts et Manufactures. Chatenay-Malabry (1977).
- (36) Wiswal R.H., Reilly J.J.- 7th. Int. Energy Conversion Conference. San Diego (1972).
- (37) Pezat M., Darriet B., et al.- "Journées de l'Etat Solide". Nantes. (1977).
- (38) Elices M. La ciencia de los materiales. Materiales del futuro en la Ingeniería Civil. Laboratorio Central de Ensayo de Materiales. M.O. P. Publicación 75 Aniversario. 1973.

- (39) Walters A.D., Technical and environmental aspects of underground hydrogen storage. Conferencia de Miami, 2B-65 (1975).
- (40) Ecklund E.E., y Kester F.L. Hydrogen storage on highway vehicles; update 76. Conferencia de Miami 3B-3 (1976).
- (41) Rudman. Hydrogen vehicular fuel storage as a step in a water splitting cycle. Conferencia de Miami 3B-31 (1976).
- (42) Hoffman K.C. et al. Metal hydride storage for mobile and stationary applications. Int. J. Hydrogen Energy 1 133-151 (1976).

CAPITULO 4

PRODUCCION DE HIDROGENO

4. TRANSPORTE DE HIDROGENO

4.1. INTRODUCCION

En este capítulo se tratan los problemas que entraña el transporte de hidrógeno, como vehículo transmisor de energía, problemas que son de tipo económico, en cuanto al coste del transporte de hidrógeno es superior al de los combustibles fósiles para una misma cantidad de energía transportada y de exigencia de los materiales de las tuberías de transporte, por cuanto la presencia del hidrógeno a presión ocasiona en numerosos casos la fragilización de los mismos y su rotura para tensiones de trabajo inferiores a la teórica de rotura del material en un plazo relativamente breve.

En consecuencia, se pasarán revista a estos dos problemas fundamentales, estudiándose por un lado el aspecto económico del transporte de hidrógeno en sus distintas posibilidades, comparándolo con el coste del transporte de otros combustibles, en particular del gas natural y por otro lado se investigará la posible incidencia sobre los materiales constituyentes de las tuberías de transporte de la utilización de hidrógeno en las mismas.

En todo el capítulo se pretenderá ajustarse en todo lo posible al caso español, utilizándose datos de costes materiales, etc. en España en 1977, por lo que el estudio tendrá plena validez en el momento presente, aunque las conclusiones irán lógicamente variando con el tiem-

po. En todo caso la actualización futura de los parámetros que se utilizarán en el cálculo permitirá conocer cómo evolucionan dichas conclusiones.

4.2. ESTUDIO ECONOMICO DEL TRANSPORTE DE HIDROGENO

4.2.1. Hipótesis

Vamos a realizar un estudio estimativo del coste del transporte de energía utilizando hidrógeno como medio de transporte y comparándolo con el coste correspondiente cuando se utiliza gas natural. El estudio se realiza sobre la base de precios actuales en España, por lo que tiene interés comparativo con estudios similares realizados en el extranjero en los últimos años⁽¹⁻⁴⁾.

La primera hipótesis de partida consistirá en considerar únicamente el transporte por tuberías de hidrógeno gaseoso, por cuanto el hidrógeno licuado, aún cuando el coste de transporte es sensiblemente inferior, el coste de licuación es tan elevado que sobrepasa con mucho la ventaja económica que se obtiene en el transporte^(1,5). No obstante, puede ser que en el futuro se utilice con frecuencia el sistema de transporte de hidrógeno líquido⁽⁶⁾ pero en tal caso ello será debido a exigencias de la utilización o quizás del almacenamiento, nunca motivado por el costo del transporte.

La segunda hipótesis es que nos ceñiremos exclusivamente al estudio del problema del transporte de caudales grandes o medios y a grandes distancias con relación a las dimensiones del país, dejando a un

lado la distribución de pequeños caudales a distancias reducidas, que es tá más ligada al problema de la utilización del hidrógeno.

4.2.2. Método de cálculo

En el cálculo de las pérdidas de presión se utilizan las fórmulas generales de los gases, empleándose como coeficiente de rozamiento el propuesto por Weymouth, tanto por su extremada sencillez como por haber sido comprobado experimentalmente con gas natural, a falta de fórmulas comprobadas para el caso del hidrógeno⁽³⁾.

La fórmula que da el caudal es

$$Q = 4.199 \cdot 10^4 P_1 \sqrt{\frac{\left(1 - \frac{1}{c^2}\right) D^5}{\rho l \lambda T Z}} \quad (1)$$

donde:

Q es el caudal de gas en m³/s (0°C, 760 mm. Hg)

P₁ es la presión al comienzo de la tubería en pascal (N/m²)

c es la razón de compresión entre la presión P₁ al comienzo de la tubería y P₂ al final.

D es el diámetro de la tubería en metros.

ρ es la densidad del gas en Kg/m³ (0°C, 760 mm. Hg).

l es la longitud de la tubería en m.

T es la temperatura absoluta del gas en °K.

Z es el factor de compresibilidad del gas.

λ es el coeficiente de rozamiento de Weymouth, su valor es:

$$\lambda = 0.00941 D^{-1/3} \quad (D \text{ en metros}) \quad (2)$$

sustituyendo el valor de λ en (1) se obtiene:

$$D = 7.698 \cdot 10^{-3} \left[\frac{Q^2 \rho T Z l}{P_1^2 \left(1 - \frac{1}{c^2}\right)} \right]^{3/16} \quad (3)$$

Por otro lado, la potencia necesaria para la impulsión en HP viene dada por la expresión:

$$P = \frac{\rho Q Z R T}{735 \eta} \frac{(c^\psi - 1)}{\psi} \quad (4)$$

siendo R la constante universal de los gases perfectos en J/Kg., η la eficiencia de la instalación y ψ una constante del gas considerado igual a:

$$\psi = \frac{k - 1}{k} \quad (5)$$

donde k es la relación de calores específicos del gas o coeficiente adiabático;

$$k = C_p / C_v \quad (6)$$

Finalmente, la última expresión que se necesita es la que proporciona el espesor de la tubería necesario, en función del diámetro, de la presión máxima de trabajo y de la tensión máxima admisible en el material;

$$t = \frac{P_1 \cdot D}{2 \sigma} \quad (7)$$

4.2.3. Datos para el cálculo

Como datos para el cálculo se consideran los recogidos en la siguiente tabla:

	<u>Hidrógeno</u>	<u>Metano</u>
Densidad ρ (Kg/m ³)	0'08987	0'7168
Coeficiente ψ	0'289	0'237
Poder calorífico (Kcal/m ³)	2600	8600
Factor de compresibilidad Z	1'03	0'88
Constante de los gases perfectos R (J/Kg)	4122	518'34

En todos los cálculos se supondrá asimismo:

- Una temperatura media de 10°C, es decir, 283°K
- Una eficiencia de compresores $\eta = 0'8$
- Una utilización del sistema de 8000 horas anuales.
- El material de la tubería será acero de límite elástico 42 Kg/mm², con lo que la tensión admisible será 274'4 MPa.

4.2.4. Modelo económico

Distinguiremos dos casos: La instalación de una tubería nueva y la utilización con hidrógeno de una tubería preexistente. En el primer caso, se considerarán los costes de amortización de la inversión, los costes de mantenimiento y los costes de operación, para comparar los correspondientes al transporte de hidrógeno con los de transporte de gas natural, para un mismo caudal energético. En el segundo caso se estudia-

rá la variación de caudal energético que ocasiona la utilización para el transporte de hidrógeno de una tubería preexistente utilizada anteriormente en el transporte de gas natural.

4.2.4.1. Nueva instalación

La inversión a realizar comprende la tubería propiamente dicha y las unidades de compresión. No consideraremos los costos de expropiaciones, extremadamente variables, pero convendrá tenerlos presentes a la hora de extraer conclusiones, pues pueden influenciarlas considerablemente.

La inversión en tubería puede cifrarse en 90 pts/Kg. más 60 pts. por m. de longitud y m. de diámetro como coste de instalación (precios de Julio de 1977).

La inversión en unidades de compresión puede cifrarse en 28000 pts. por HP instalado. Se supone a estos efectos que estas unidades aumentan la presión de P_2 a P_1 que es la caída de presión en la tubería, lo cual a efectos de coste del transporte es válido, aunque en la realidad no suceda de tal forma.

Los costos de operación anuales para 8000 horas de utilización al año son a los precios actuales (Julio 1977):

$$C_{op} = 0'735 \cdot P \cdot 64'9396 \cdot 6 + 3000 \cdot 0'735 \cdot P \cdot 2'0706 + \\ + 5000 \cdot 0'735 \cdot P \cdot 1'7004 = 11100 P \text{ pts/año}$$

Los costos de mantenimiento se cifran en 0'005 de la inversión en tuberías por año y 0'035 de la inversión en unidades de compresión.

sión por año.

Si se supone una amortización de la inversión del 12% anual, los costos de transporte anuales serán por tanto:

$$C_T = 0'125 C_{tub} + 0'155 C_{comp} + C_{op} \quad (8)$$

donde hemos llamado C_{tub} y C_{comp} a la inversión en tuberías y unidades de compresión respectivamente.

Teniendo en cuenta que el peso de la tubería es

$$W = 7850 \pi D t l \quad (9)$$

sustituyendo t de la expresión (7) se obtiene:

$$\begin{aligned} C_T &= 0'125 \left(90 \cdot \frac{7850 \pi}{2} \frac{P_1 D^2 l}{\sigma} + 60 D l \right) + \\ &+ 0'155 \cdot 28000 A (c^\psi - 1) + 11100 A (c^\psi - 1) = \\ &= 138720'95 \frac{P_1 D^2 l}{\sigma} + 7'50 D l + 15440 A (c^\psi - 1) \quad (10) \end{aligned}$$

donde hemos llamado

$$A = \frac{Q Z R T}{735 \eta \psi} \quad (11)$$

que es constante para un gas dado, fijado el caudal.

Fijado el caudal que se quiere transportar, el costo resulta función de P_1 , D , l y c que a su vez están relacionados por la expresión (3). Para resolver el problema fijaremos P_1 y encontraremos el mínimo de C_T en función de c y de D , que es función asimismo de c a través de

la ecuación (3). El estudio se realizará para distintos valores de Q , de P_1 y de l .

$$\frac{dC_T}{dc} = (27744'92 \frac{P_1 l D}{\sigma} + 7'501) \frac{dD}{dc} + 15440 A \psi c^{\psi-1}$$

De (3) se tiene:

$$\frac{dD}{dc} = - \frac{3}{8} B \frac{c^{-5/8}}{(c^2 - 1)^{19/16}}$$

donde hemos llamado

$$B = 7'698 \cdot 10^{-3} \left(\frac{Q^2 e T Z l}{P_1^2} \right)^{3/16}$$

que es constante para un gas dado, fijado el caudal, la presión y la longitud de la tubería. Sustituyendo dD/dc en dC_T/dc e igualando a cero, se obtiene una ecuación en c de difícil solución; si se desprecia el segundo término frente a los otros dos, resulta:

$$104040'72 \frac{P_1 l}{\sigma} B^2 \frac{c^{-1/4}}{(c^2 - 1)^{11/8}} = 15440 A \psi c^{\psi-1}$$

con lo que llamando

$$M = 0'148403 \frac{A \psi \sigma}{P_1 l B^2} \quad (13)$$

que es constante para un gas dado, fijados caudal, presión y longitud de tubería, la ecuación a resolver resulta simplemente:

$$c^{8/11} (\psi - 3/4) (c^2 - 1) = M^{-8/11} \quad (14)$$

fácilmente resoluble por un método iterativo.

Determinada la razón de compresión que da un costo mínimo, la ecuación (3) proporciona el correspondiente diámetro de la tubería, la ecuación (4) la potencia de compresores necesaria y la ecuación (10) el costo anual de transporte.

En las tablas 4-1 y 4-2 se recogen los resultados que se obtienen con cinco caudales energéticos distintos: 0'5, 1, 2, 3 y 4 Gcal/s. y tres presiones máximas de trabajo: 6'37 , 7'84 y 9'80 MPa. para longitud de tubería de 500 Km. con el fin de estudiar como varía el costo del transporte en función del caudal y de la presión tanto para el hidrógeno como para el gas natural.

En la tabla 4-3 se recogen los resultados que se obtienen con cuatro longitudes de tubería distintas: 100, 200, 300 y 400 Km. para un caudal energético de 0'5 Gcal/s y una presión máxima de 6'37 MPa, tanto para el hidrógeno como para el gas natural, con el fin de estudiar la influencia sobre el costo del transporte de la longitud de la tubería o lo que es igual, de la distancia entre unidades de compresión.

En las figuras 4.1, 4-2 y 4-3, se ha dibujado la variación del coste unitario en función del caudal energético, de la presión máxima y de la longitud de tubería para el hidrógeno y el gas natural. Se observa que el caudal tiene gran influencia en el coste reduciéndose éste de forma apreciable cuando aumenta la cantidad de gas transportado; por el contrario, la presión de trabajo influye muy poco en el coste, por lo que puede elegirse la presión más adecuada sin repercusión económica im-

portante y lo mismo puede decirse de la longitud de tubería, por lo que la situación de las estaciones de compresión puede efectuarse en los lugares más idóneos.

TABLA 4-1: COSTE DE TRANSPORTE DE HIDROGENO 1: 500 Km.Presión máxima de trabajo P_1 : 6'37 MPa

Caudal		M	c	D(m.)	P(HP)	C_T	
Gcal/s	m ³ /s					mill/año	Pts/Gc
0'5	192'31	1'26768	1'393	0'684	12285	945'57	65'66
1	384'62	1'50754	1'349	0'899	22086	1645'71	57'14
2	769'23	1'75547	1'314	1'181	40138	2869'94	49'83
3	1153'85	1'98403	1'289	1'389	55816	3973'51	45'99
4	1538'46	2'13198	1'275	1'557	71106	5007'13	43'46

Presión máxima de trabajo P_1 : 7'84 MPa

Caudal		M	c	D(m.)	P(HP)	C_T	
Gcal/s	m ³ /s					mill/año	Pts/Gc
0'5	192'31	1'20351	1'407	0'630	12674	984'60	68'38
1	384'62	1'43122	1'362	0'828	22826	1714'18	59'52
2	769'23	1'70201	1'321	1'089	40951	2986'54	51'85
3	1153'85	1'88359	1'300	1'279	57756	4138'34	47'90
4	1538'46	2'02405	1'285	1'434	73476	5214'98	45'27

Presión máxima de trabajo P_1 : 9'80 MPa

Caudal		M	c	D(m.)	P(HP)	C_T	
Gcal/s	m ³ /s					mill/año	Pts/Gc
0'5	192'31	1'13832	1'423	0'577	13116	1029'39	71'49
1	384'62	1'35369	1'376	0'758	23617	1790'78	62'18
2	769'23	1'60982	1'334	0'997	42453	3121'53	54'19
3	1153'85	1'78156	1'311	1'171	59684	4322'70	50'03
4	1538'46	1'91441	1'296	1'312	76068	5443'45	47'25

TABLA 4-2: COSTE DE TRANSPORTE DE GAS NATURAL 1: 500 KmPresión máxima de trabajo P_1 : 6'37 MPa

Caudal		C_T					
Gcal/s	m ³ /s	M	c	D(m.)	P(HP)	mill/año	Pts/Gc
0'5	58'140	0'39219	1'869	0'582	6168	642'81	44'64
1	116'279	0'46640	1'777	0'761	11270	1109'34	38'52
2	232'558	0'55464	1'694	0'995	20546	1915'05	33'25
3	348'837	0'61381	1'649	1'165	29150	2639'79	30'55
4	465'116	0'65958	1'619	1'303	37357	3315'41	28'78

Presión máxima de trabajo P_1 : 7'84 MPa

Caudal		C_T					
Gcal/s	m ³ /s	M	c	D(m.)	P(HP)	mill/año	Pts/Gc
0'5	58'140	0'37236	1'900	0'537	6343	671'42	46'53
1	116'279	0'44284	1'804	0'701	11587	1155'36	40'12
2	232'558	0'52663	1'718	0'918	21130	1999'74	34'72
3	348'837	0'58281	1'672	1'074	30007	2753'21	31'87
4	465'116	0'62627	1'640	1'203	38416	3465'63	30'08

Presión máxima de trabajo P_1 : 9'80 MPa

Caudal		C_T					
Gcal/s	m ³ /s	M	c	D(m.)	P(HP)	mill/año	Pts/Gc
0'5	58'140	0'35219	1'932	0'493	6521	704'60	48'93
1	116'279	0'41883	1'833	0'644	11923	1213'87	42'15
2	232'558	0'49807	1'745	0'842	21780	2095'66	36'38
3	348'837	0'55121	1'697	0'985	30929	2884'64	33'39
4	465'116	0'59231	1'664	1'102	39614	3624'05	31'46

TABLA 4-3: INFLUENCIA DE LA LONGITUD DE TUBERIAP₁: 6'37 MPa, Caudal energético: 0'5 Gcal/sHidrógeno: Q: 192'31 m³/s

A: 122200'53

B: 0'05096 1³/16M: 2'608 . 10⁸ 1⁻¹¹/8

longitud de tubería (Km)	M	c	D(m.)	P(HP)	mill/año ^{C_T}	Pts/Go
100	11'59275	1'083	0'632	2849	173'09	12'02
200	4'46961	1'164	0'646	5483	354'40	24'61
300	2'55944	1'242	0'660	7899	544'28	37'80
400	1'72327	1'319	0'672	10180	740'89	51'45

Gas natural: Q: 58'140 m³/s

A: 38603'80

B: 0'04663 1³/16M: 8'070 . 10⁷ 1⁻¹¹/8

longitud de tubería (Km)	M	c	D(m.)	P(HP)	mill/año ^{C_T}	Pts/Go
100	3'58717	1'192	0'507	1641	108'49	7'53
200	1'38304	1'374	0'530	3019	228'33	15'86
300	0'79197	1'547	0'549	4206	357'36	24'82
400	0'53324	1'712	0'566	5246	495'35	34'40

4.2.4.2. Utilización para el transporte de hidrógeno de una instalación preexistente.

Este caso es muy interesante, pues puede tener lugar cuando por primera vez la escasez de combustibles fósiles conlleve la necesidad de transportar hidrógeno en grandes cantidades. La utilización de las instalaciones existentes permitiría un ahorro considerable en capital y materiales.

En principio puede optarse por dos soluciones; utilización de la tubería pero instalándose nuevos compresores, o bien utilización de tuberías y unidades de compresión. Esta segunda solución es más rápida y económica, pues no exige realizar nuevas inversiones, pero probablemente no podrá llevarse a la práctica pues los compresores que se utilizan para el gas natural, no podrán utilizarse para el hidrógeno, a menos que las investigaciones en marcha resuelvan los problemas que actualmente se presentan⁽⁷⁾.

Partimos de la base de que la tubería ha sido diseñada con anterioridad para el transporte de un cierto caudal energético de gas natural entre dos puntos determinados y a una determinada presión de trabajo, por lo que cabe suponer que las características de la misma (diámetro y razón de compresión) habrán sido determinadas utilizando un modelo económico similar al expuesto anteriormente de forma que se consiga un coste mínimo de transporte de gas natural.

La utilización de la tubería para el transporte de hidrógeno ocasionará una reducción del caudal energético, ya que no puede variarse ni la longitud de tubería ni su diámetro ni la presión máxima de trabajo,

si se quiere mantener un coeficiente de seguridad frente a la rotura igual al que se tenía anteriormente.

En el caso en que vayan a sustituirse los compresores, se tienen dos magnitudes contradictorias para encontrar la razón de compresión óptima y por tanto la potencia necesaria, por un lado el coste de la instalación (ecuación 10) llevaría a razones de compresión reducidas, por otro lado el caudal energético (ecuación 1) implicaría razones de compresión elevadas para no reducir considerablemente la energía transportada. El punto que se elija será un compromiso entre estos dos condicionantes; puede por ejemplo determinarse exigiendo que el caudal energético no sea inferior al 70% del transportado con gas natural o bien puede mantenerse la razón de compresión que se tenía anteriormente, con lo que la presión a lo largo de la tubería sería la misma que se tenía cuando se transportaba gas natural.

Podemos verlo con un ejemplo:

Sea una tubería de 200 Km. de longitud, que transporta gas natural con un caudal de 500 Mcal/s a una presión máxima de trabajo de 6'37 MPa. El óptimo de utilización de la tubería (ver tabla 4.3) implica un diámetro de 0'53 m., una potencia instalada de 3019 HP y un coste unitario de 15'86 pts/Gcal.

La utilización de esta tubería para el transporte de hidrógeno, cambiando los compresores implicará una reducción del caudal energético; si se exige que el caudal no descienda del 70% del anterior, es decir, 350 Mcal/s, la ecuación (1) da inmediatamente la razón de compresión necesaria $c: 1'259$ y la ecuación (4) la potencia a instalar $P: 5887$ HP,

con una inversión de 165 millones de pesetas.

El coste anual de transporte pasa a ser de (ecuación 10) 272,61 millones, con un coste unitario de 27'04 pts/Gc. Puede verse en la tabla 4.3 que en una nueva instalación, podría transportarse 500 Mcal/s utilizando un diámetro de 0'646 m. a un coste de 24'61 pts/Gcal.

En el caso en que se vayan a utilizar tanto tubería como compresores para el transporte de hidrógeno, quedan fijos diámetro, presión de trabajo y potencia instalada, por lo que las ecuaciones (3) y (4) determinan sin ninguna libertad la razón de compresión y el caudal que se tendrá al transportar hidrógeno.

Vamos a verlo utilizando el mismo ejemplo anterior. Sustituyendo en (3) y (4) los datos de partida, se tiene sucesivamente

$$0'53 = 7'698 \cdot 10^{-3} \left(\frac{Q^2 \cdot 0'08987 \cdot 283 \cdot 1'03 \cdot 200000}{6'37 \left(1 - \frac{1}{c^2}\right)} \right)^{3/16}$$

$$3019 = \frac{0'08987 \cdot Q \cdot 1'03 \cdot 4122 \cdot 283}{735 \cdot 0'8} \frac{(c^{0'289} - 1)}{0'289}$$

$$\left. \begin{aligned} Q \frac{c}{\sqrt{c^2 - 1}} &= 87'800 \\ Q(c^{0'289} - 1) &= 4'75107 \end{aligned} \right\} \quad \begin{aligned} c &= 1'318 \\ Q &= 57'195 \text{ m}^3/\text{s} = 148'7 \text{ Mcal/s} \end{aligned}$$

El coste anual de transporte es el mismo que se tenía con gas natural, es decir 228'33 millones de pesetas, pero el coste unitario

debido a la reducción del caudal energético, se eleva a 53'32 pts/Gcal.

Así pues, la utilización de la potencia establecida ocasiona un gran aumento del coste unitario de transporte y una reducción importante del caudal energético transportado.

4.3. PROBLEMAS DE MATERIALES EN EL TRANSPORTE DE HIDROGENO POR TUBERIAS

Es un hecho conocido que la presencia de hidrógeno a presión fragiliza los metales⁽⁸⁻¹¹⁾. Investigaciones realizadas han encontrado que en mayor o menor grado, todos los tipos de aleaciones estructurales existentes, son susceptibles a la fragilización por hidrógeno, siendo menos susceptibles las aleaciones con metal base aluminio o cobre^(8,12,13)

Dado que las tuberías de transmisión de combustibles por razones económicas han de ser de acero y que las aleaciones férricas figuran entre las más susceptibles a la fragilización por hidrógeno, nos ceñiremos al estudio de la influencia de los distintos factores que entran en juego en el proceso de la fragilización por hidrógeno de aceros estructurales. El estudio seguirá un camino doble: Por un lado buscaremos criterios que permitan afirmar que el acero constitutivo de una tubería existente es apto para transportar hidrógeno y por otro lado encontrar criterios técnicos y económicos que permitan seleccionar un acero para la construcción de una nueva tubería para el transporte de hidrógeno.

El problema de la fragilización por hidrógeno es tremendamente grave si se considera que la velocidad de propagación de una fisura crítica es mayor que la velocidad de reducción de la presión en la tube-

ría por escape de gas a través de la fisura, por lo que en pocos instantes pueden quedar destruidos kilómetros de tubería.

4.3.1. Tuberías existentes

La mayoría de las tuberías de presión existentes en España se construyen con acero español o extranjero, según norma API. Las características más importantes de los aceros más comunmente utilizados, se resumen en la tabla 4.4. Veamos los criterios que deben tenerse en cuenta para la utilización para el transporte de hidrógeno de tuberías existentes construidas con estos aceros o con otros no incluidos en la tabla:

La susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno aumenta con el contenido en C y Mn⁽⁴⁻¹⁶⁾. Para los aceros contenidos en la tabla 4.4, el contenido máximo en carbono equivalente ($C + 0.25 \text{ Mn}$) es de 0.65% por lo que en la práctica este porcentaje no superará probablemente el 0.55%. Por encima de este valor puede haber peligro en las soldaduras, a menos que se efectúe un tratamiento térmico de eliminación de tensiones residuales posterior a la soldadura. De acuerdo con este criterio son menos susceptibles los aceros 5LX 42 y 5LX 60 (usado este último con profusión dada su mayor resistencia) que los aceros 5LX 46 y 5LX 52.

TABLA 4-4: ACEROS PARA TUBERIAS NORMA API

Acero	R_{\max}	$R_{0.2}$	Composición química valores máximos			
	valores mínimos (Kg/mm ²)		C	Mn	P	S
5LX 42	42'2	29'5	0'29	1'25	0'04	0'05
5LX 46	44'3	32'3	0'31	1'35	0'04	0'05
5LX 52	46'4	36'6	0'31	1'35	0'04	0'05
5LX 60	52'7	42'2	0'26	1'35	0'04	0'05

En todo caso es aconsejable un estudio de las soldaduras.

Si son defectuosas y existen entallas en las mismas, hay un peligro grande de fisuración del acero cuando se utilice la tubería para transportar hidrógeno⁽¹⁰⁾. En este caso pueden reemplazarse las uniones soldadas por juntas de acero inoxidable.

En general, aunque con numerosas excepciones, puede decirse que los aceros de mayor resistencia son más susceptibles a la fragilización por hidrógeno.

Por lo que respecta al hidrógeno, puede afirmarse que la fragilización aumenta con la presión (es aproximadamente proporcional a la raíz cuadrada de la presión). Puede decirse que para presiones inferiores a 7 MPa, no se observan apenas efectos sobre aceros de resistencia media (hasta 400 MPa aproximadamente) y por el contrario, para presiones superiores a 20 MPa, aparecen problemas con todo tipo de aceros⁽¹¹⁾.

Asimismo es importante la pureza del hidrógeno. Las impurezas reducen la fragilización. Este hecho ha llevado a pensar que la solu

ción del problema consistiría en dopar el hidrógeno con impurezas adecuadas. Desgraciadamente las impurezas más efectivas son CO , CS_2 , N_2O y SO_2 ^(17,18) que son peligrosas tanto desde el punto de vista de utilización doméstica del hidrógeno, como por efectos contaminantes. Por otro lado, la efectividad de las impurezas se reduce con la presión⁽¹⁹⁾, por lo que sólo cabe afirmar que será necesario investigar mucho más este punto antes de poder asegurar que es la solución del problema de la fragilización por hidrógeno.

Finalmente, indicaremos que el problema mayor se presenta en la utilización de los compresores, válvulas, etc., y en general de todos aquellos componentes donde existan aceros martensíticos de alta resistencia, que son altamente susceptibles a la fragilización por hidrógeno^(20, 21). En general, será necesario sustituir todos estos componentes para poder utilizarlos en el transporte de hidrógeno.

4.3.2. Selección de materiales para nuevas tuberías

Aunque este punto puede variar mucho en el futuro, pues dependerá de la línea que siga la investigación en aceros para tuberías, puede afirmarse con la experiencia existente, lo siguiente:

Es conveniente el uso de aceros con bajo contenido en carbono y manganeso. El uso de cromo también es perjudicial.

Por otro lado hay alguna experiencia sobre el silicio y el titanio: son beneficiosos^(14,15), Por tanto, cabe pensar que los futuros aceros resistentes a la fragilización por hidrógeno, tendrán mayor conte

nido en Si y Ti con un contenido en Ni (que no tiene efecto apreciable sobre el fenómeno) similar al de C para asegurar resistencia y tenacidad. En ocasiones se indica que la presencia de Si y Ni afecta la soldabilidad del acero, pero en realidad lo único que hacen es poner de manifiesto el efecto pernicioso del azufre⁽²²⁾. En consecuencia, será necesario restringir mucho la presencia de azufre para conseguir aceros al Si soldables.

Las soldaduras exigirán un cuidado extremo, y probablemente será necesario corregir la normativa sobre soldadura de tuberías para que sean válidas para el transporte de hidrógeno. En los casos de aceros de alta resistencia o de tuberías a presiones elevadas, será necesario efectuar un tratamiento de eliminación de tensiones residuales posterior a la soldadura.

Los compresores que se necesitarán para las tuberías de transporte de hidrógeno, no existen aún⁽¹¹⁾. Componentes de compresores, válvulas, uniones, muelles, y en general, todos aquellos elementos que exijan el empleo de materiales de alta resistencia, deberán ser objeto de profundas investigaciones para encontrar los materiales apropiados, que hoy no se conocen.

4.3.3. Experiencia existente sobre tuberías

Con vista a la elaboración de conclusiones, es interesante recopilar la experiencia existente sobre tuberías que transportan hidrógeno. Existen datos sobre siete tuberías transportando hidrógeno⁽²³⁻²⁵⁾.

Todas ellas son de pequeño diámetro (la mayoría inferior a 20 cm.) con

dos excepciones interesantes. Una es la tubería de Los Alamos⁽²⁶⁾, que trabajaba a 14 MPa de presión, en la que aparecieron fisuras en servicio que obligaron a abandonarla. El acero era 5 Cr-0'5 Mo (similar al ASTM A 387 Gr. 5). La otra es una tubería de la NASA en el centro espacial Kennedy, que trabaja a 42 MPa de presión. El acero es inoxidable austenítico AISI 316.

La tubería más larga (210 Km) y antigua se encuentra en el Ruhr. Trabaja a presiones de 1 a 1'7 MPa. El acero es de baja resistencia (St 35.29) y se construyó sin costuras. Aunque se la cita con frecuencia como ejemplo de tubería en la transmisión de hidrógeno a largas distancias, no debe olvidarse que la presión de trabajo es muy reducida, el acero de la tubería es de baja resistencia y no existen soldaduras en la misma.

4.4. CONCLUSIONES

Puesto que el estudio se ha dividido en dos aspectos importantes en la transmisión de hidrógeno por tuberías: el aspecto económico del transporte y el aspecto técnico de la fragilización de los materiales por el hidrógeno, dividiremos las conclusiones también según estos apartados:

Desde el punto de vista económico pueden deducirse las siguientes conclusiones:

El coste del transporte de energía por medio de hidrógeno en instalaciones realizadas expresamente con dicho fin, puede estimarse

en un 50-60% superior al coste del transporte de energía por medio de gas natural, sobre la base de que puedan utilizarse los mismos materiales que actualmente se utilizan para la construcción de tuberías de gas natural. En caso contrario, el coste se elevaría rápidamente pudiendo ser cinco o seis veces superior si se necesitase el empleo de acero inoxidable.

Este coste es muy inferior al coste de transmisión de energía eléctrica^(4,27). Sin embargo, no debe deducirse de ello que es conveniente convertir la energía eléctrica en hidrógeno para abaratar los costes de transmisión a causa de la baja eficiencia de los sistemas de producción de hidrógeno a partir de la energía eléctrica. Las distancias mínimas en que este procedimiento puede llegar a ser rentable, superan los 1000 Km. lo que las hace impensables en España.

Los costes de transmisión de hidrógeno encontrados en el estudio (10 a 14 pts/Gcal 100 Km.) son similares a los valores actualizados de los propuestos por otros autores en distintos países^(1,3,4,27). No obstante, debe considerarse que los gastos de expropiaciones, no incluidos en el estudio a causa de su extrema variabilidad, pueden aumentar considerablemente dichas cifras. En este caso el porcentaje de incremento del coste de transporte de hidrógeno sobre gas natural se reduce.

Los costes de transmisión de hidrógeno aumentan si los compresores necesarios para el movimiento del gas tienen que utilizar la energía procedente del hidrógeno, como sucedería en un futuro carente de combustibles fósiles. A los precios actuales del hidrógeno, puede decirse que el costo se duplicaría aproximadamente y por tanto, en este caso el

coste de transmisión de hidrógeno sería triple del de transmisión de gas natural.

La presión de trabajo tiene muy poca influencia en el coste de transmisión de la energía. Por ello y dados los resultados del estudio de la fragilización por hidrógeno de los aceros de tuberías, cabe proponer que no se sobrepasen los 7 MPa de presión en la transmisión de hidrógeno por tuberías.

Aunque la longitud de la tubería tampoco afecta apreciablemente al coste de la transmisión, parece deducirse del estudio que es preferible situar unidades de compresión a distancias no demasiado grandes (menos de 100 Km.). Sin embargo, habrá que considerar aquí los resultados del estudio técnico, pues es posible que los compresores de hidrógeno exijan el empleo de materiales especiales, que encarecerían enormemente el transporte. En tal caso sería preferible distanciar al máximo las unidades de compresión o suprimirlas por completo si la longitud de la tubería no es muy grande.

La utilización para el transporte de hidrógeno de tuberías existentes de transporte de gas natural, dejando aparte por ahora los problemas técnicos, es muy atractiva por cuanto permitiría un ahorro considerable de inversiones en los primeros años de escasez de combustibles fósiles. El estudio muestra, no obstante, que se reduciría el caudal energético transportado y aumentará el coste unitario del transporte, respecto al óptimo teórico en una instalación nueva. En general, por razones técnicas, será necesario invertir en nuevos compresores. Sin embargo, aún cuando no fuera obligada la sustitución de compresores por razones técnicas, la re-

ducción del caudal energético puede ser tan grande, que sea absolutamente imprescindible aumentar la potencia instalada.

Desde el punto de vista de fragilización de materiales, pueden indicarse las siguientes conclusiones:

No existe material alguno que no presente en absoluto el fenómeno de la fragilización por hidrógeno. El problema es particularmente grave en tuberías de transporte de hidrógeno, pues pueden destruirse en unos segundos kilómetros de tubería.

La utilización de las tuberías existentes para el transporte de hidrógeno, no debe presentar problemas siempre que el acero sea de resistencia media o baja, con un contenido en C equivalente inferior a 0'55%, se limite la presión máxima por debajo de 7 MPa y se realice un estudio cuidadoso de las soldaduras para comprobar que no existen entallas, ni formaciones martensíticas o en caso contrario, se sustituyen las costuras por juntas de acero inoxidable.

Aunque aún no está resuelto el problema, si las investigaciones en curso tienen éxito, podrá ayudar a evitar la fragilización el dopado del hidrógeno con "venenos" apropiados, que reduzcan el efecto.

En general, los compresores, válvulas, uniones, etc. existentes, no podrán ser utilizados en el transporte de hidrógeno. Es necesario efectuar investigaciones urgentes y profundas en este campo para la sustitución de los aceros martensíticos por otros materiales de alta resistencia menos susceptibles a la fragilización por hidrógeno.

Las nuevas tuberías que se construyan para ~~transmisión~~ de

hidrógeno, exigirán un soldeo extremadamente cuidadoso. Los nuevos aceros probablemente serán al Si, Ti, con cantidades reducidas de C, Mn y S.

En todo caso es un campo abierto a la investigación, el desarrollo de aceros menos susceptibles a la fragilización por hidrógeno y cuyos elementos aleantes sean ampliamente disponibles en España, pues cabe pensar que en un futuro no demasiado lejano, la escasez de determinados metales constitutivos de numerosas aleaciones, puede llegar a ocasionar una crisis similar a la actual de la energía.

Fig.-4.1: Influencia del caudal energético sobre el coste unitario del transporte

Longitud de tubería = 500 km.

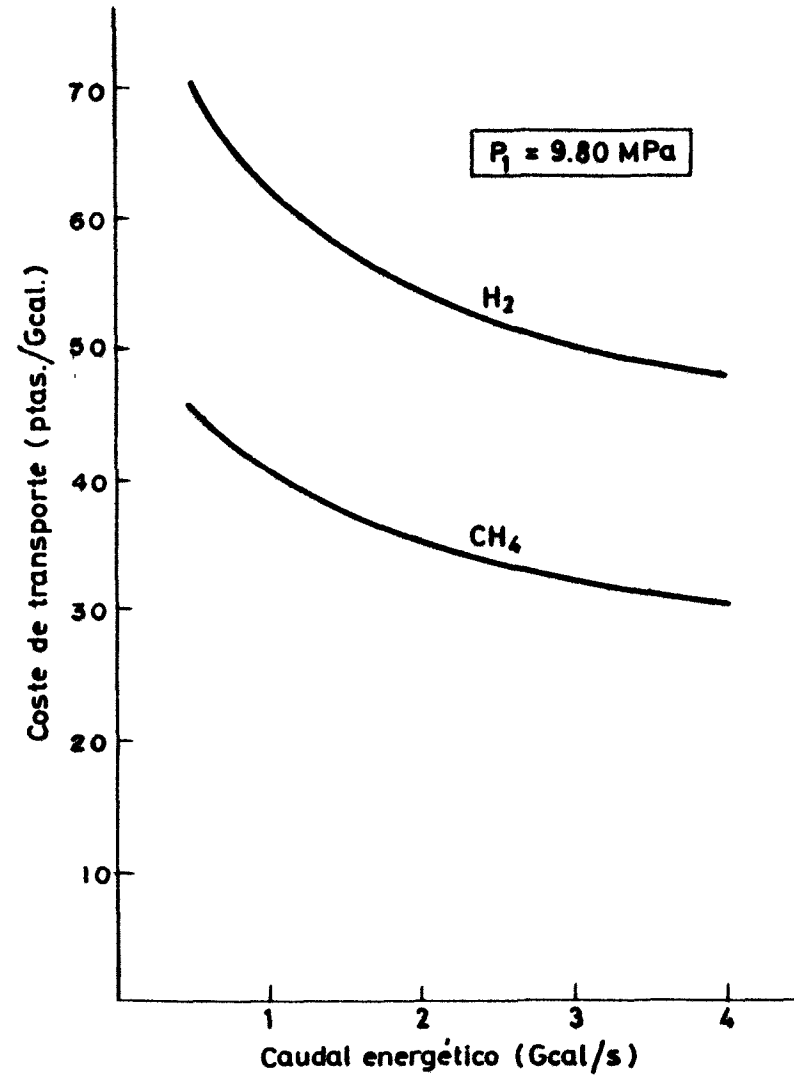
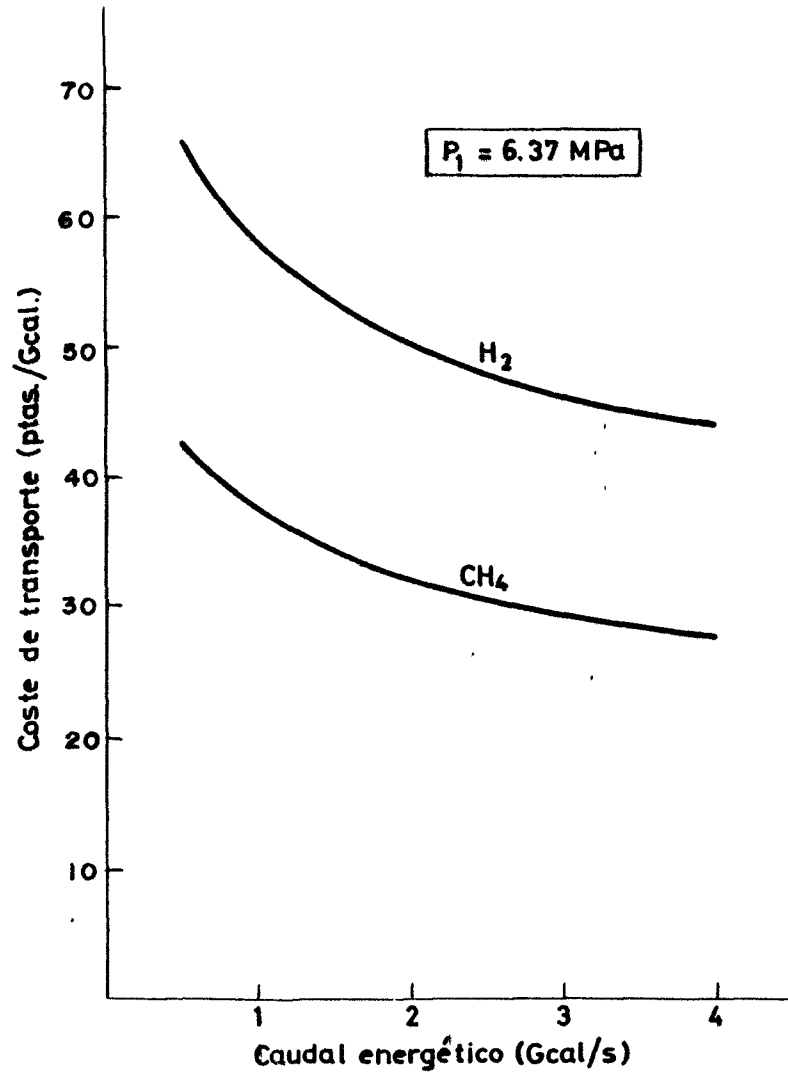


Fig.-4.2 : Influencia de la presión máxima
sobre el coste unitario del transporte

Longitud de tubería = 500 km.

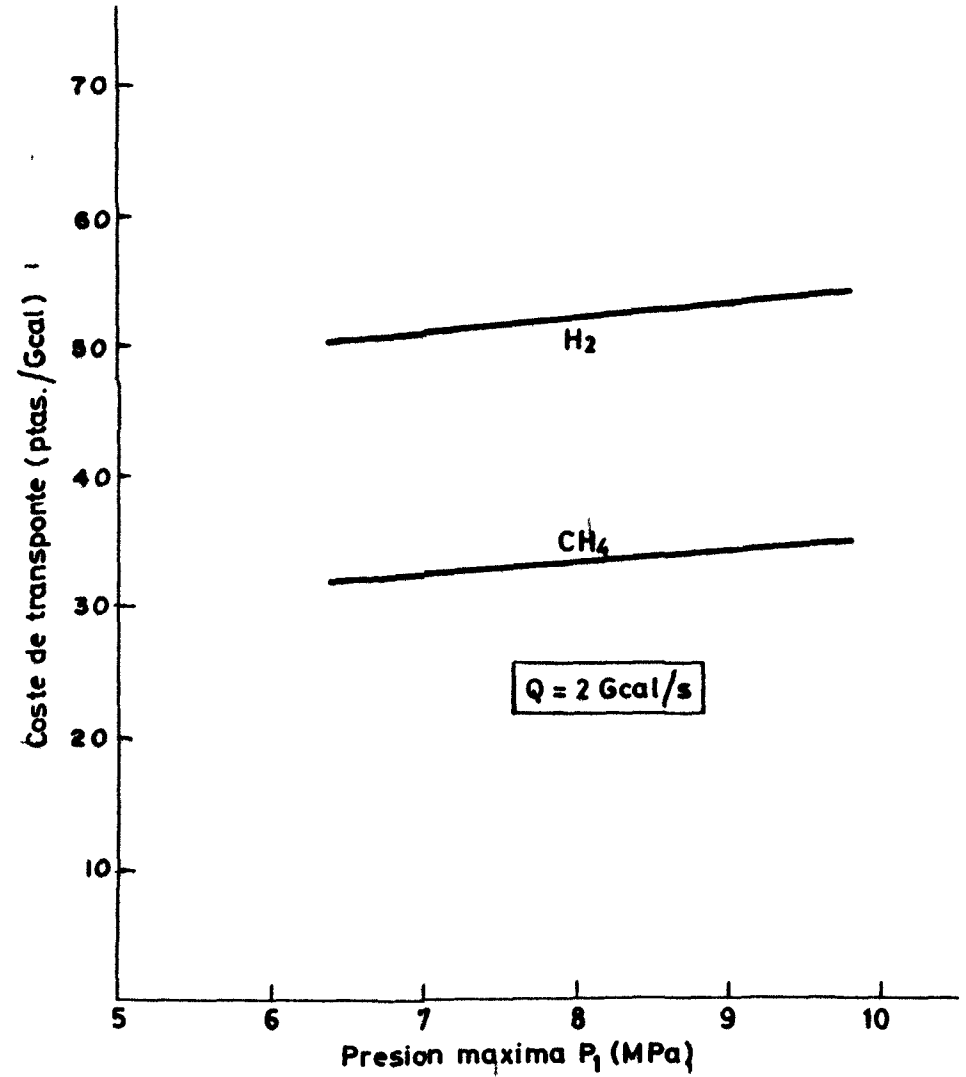
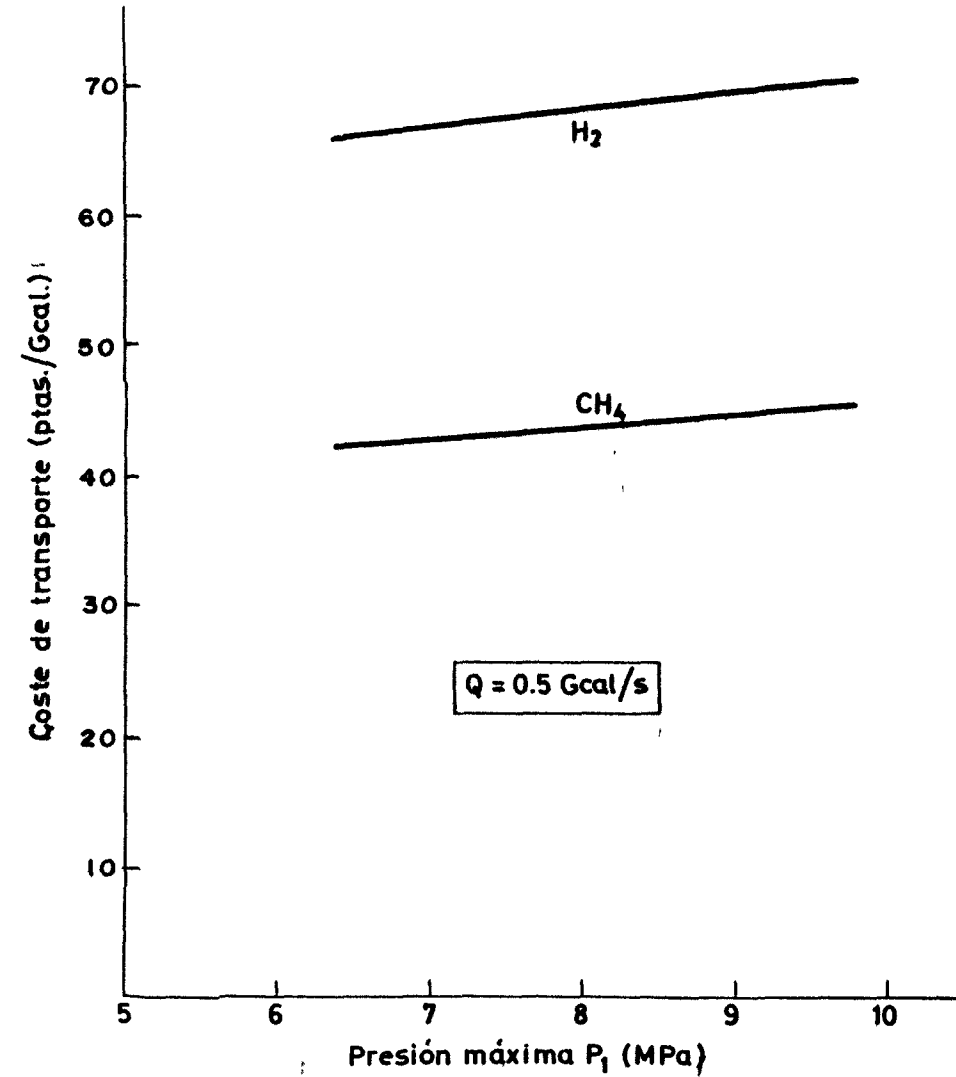
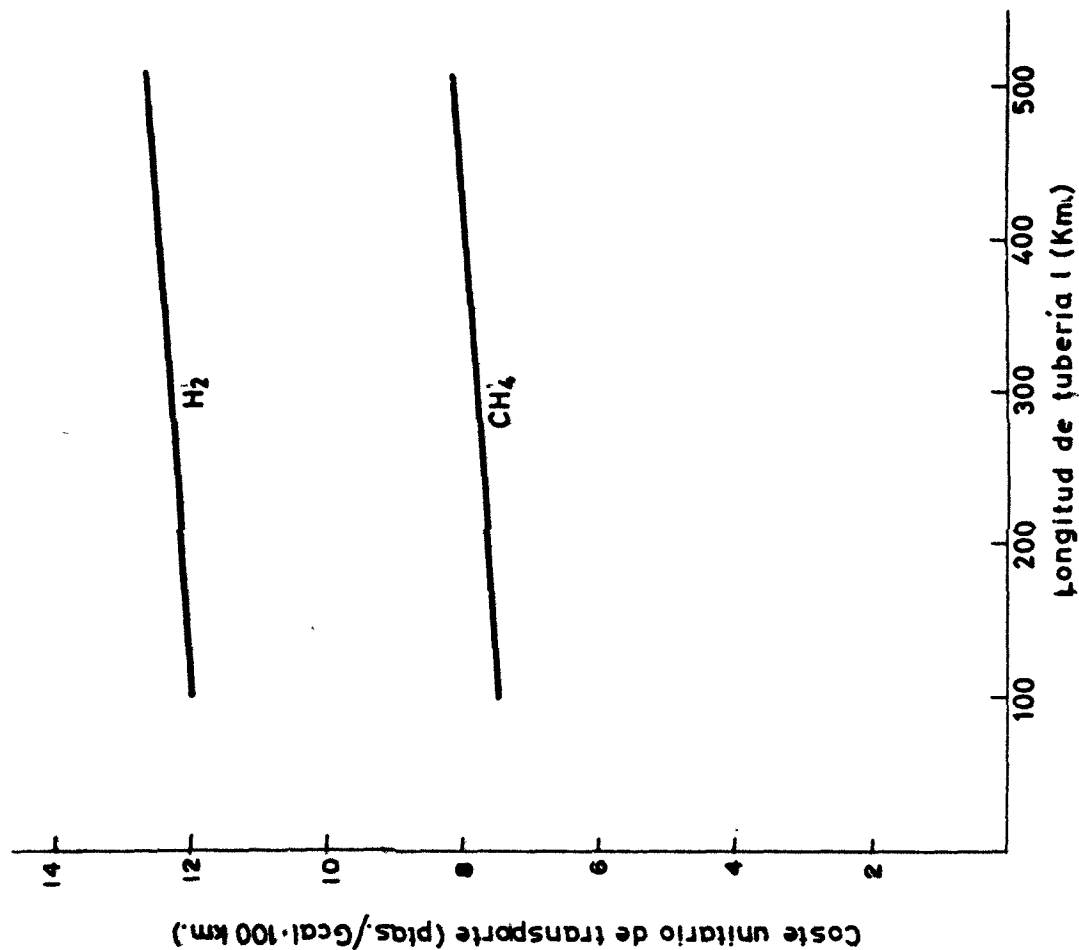
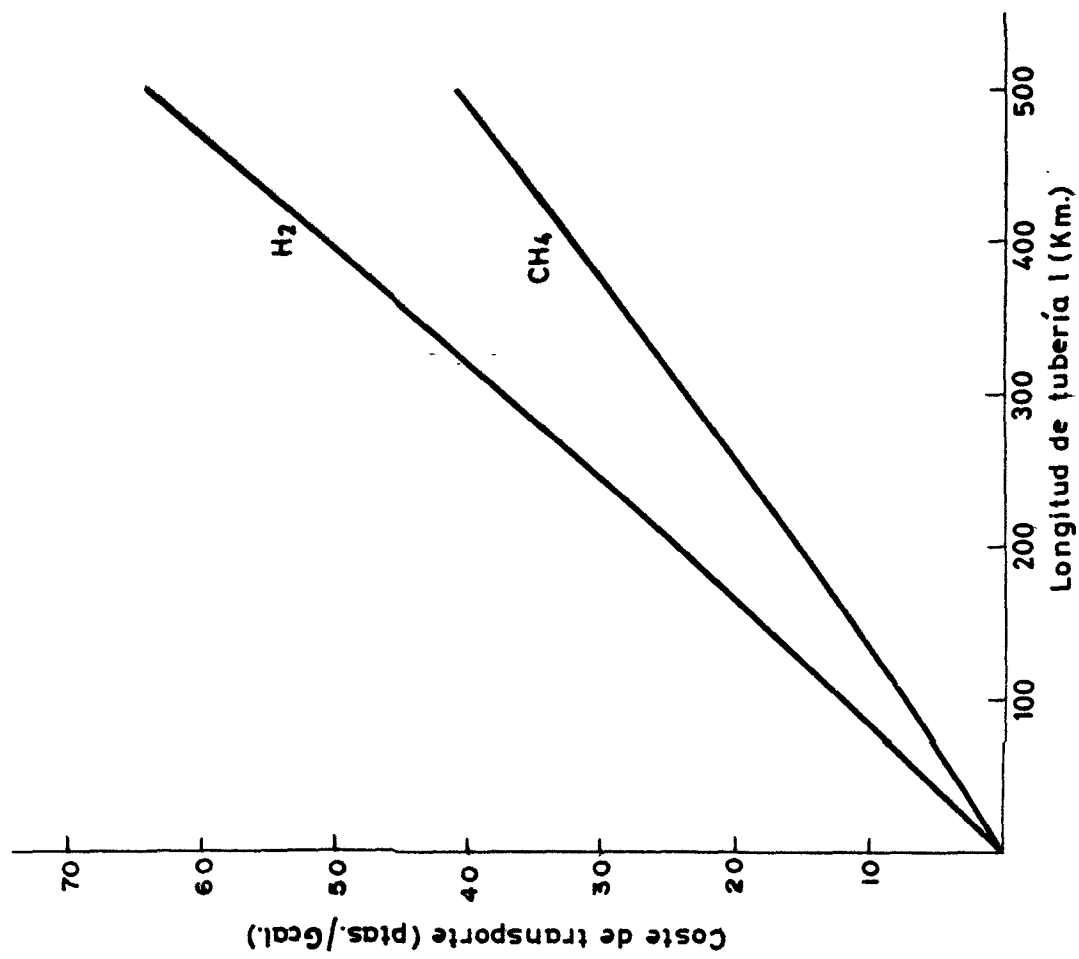


Fig.- 4.3 : Influencia de la longitud de tubería sobre el coste unitario de transporte

$Q = 0.5 \text{ Gcal/s}$
 $P_1 = 6.37 \text{ MPa}$



REFERENCIAS

- (1) R.A. Reynolde y W.L. Slager: "Pipeline Transportation of Hydrogen" Proc. of the Hydrogen Economy Miami Energy Conf. The University of Miami, Coral Gables, Fla. (1974).
- (2) R.L. Savage et al. eds. "A Hydrogen Energy Carrier". Vol. II. Systems Analysis. NASA/ASEE Engineering Systems Design Institute. Sepbre. 1973.
- (3) G. Beghi y J. DeJace: "Economics of Pipeline Transport for Hydrogen and Oxygen". Proc. of the Hydrogen Economy Miami Energy Conf. The University of Miami, Coral Gables Fla. (1974).
- (4) G.G. Leeth: "Energy Transmission Systems". Energy Conference Miami S3-3. 1975.
- (5) G.D. Sauter: "Hydrogen Energy - Its potential promises and problems" World Hydrogen Energy Conference, Miami 10-5 (1976).
- (6) J. Hord: "Research Opportunities in Cryogenic Hydrogen Energy Systems" Energy Conference Miami S3-11. 1975.
- (7) A.W. Thompson: " Structural Materials use in a Hydrogen Economy" paper nº 37c A.I. Ch. E. Annual Meeting. Washington 1974.
- (8) W.T. Chandler y R.J. Walter: "Hydrogen - Environment Embrittlement of Metals and its control". Proc. of the Hydrogen Economy Miami Energy Conf. The University of Miami, Coral Gables, Fla. (1974).

- (9) M.R. Luthan y G.R. Caskey: "Hydrogen Transport and Embrittlement in Structural Metals". - World Hydrogen Energy Conference. Miami 9B-12 (1976).
- (10) J.H. Swisher et al.: "Status of Erda Program on Hydrogen Compatibility of Structural Materials for Pressure Vessels & Pipelines" - World Hydrogen Energy Conference. Miami 9B-41 (1976).
- (11) A.W. Thompson y I.M. Bernstein: "Selection of Structural Materials for Hydrogen Pipelines and Storage Vessels" World Hydrogen Energy Conference. Miami 9B-47 (1976).
- (12) R.P. Jewett et al.: "Hydrogen Environment Embrittlement of Metals" NASA CR-2163, Rocketdyne, Canoga Park California (1973).
- (13) J.P. Fidelle et al.: "Disc pressure testing of environmental hydrogen Embrittlement" p. 221 en STP 543, Hydrogen embrittlement Testing. American Society for Testing Materials. 1974.
- (14) I.M. Bernstein y A. W. Thompson: "The effects of metallurgical variables on the environmental fracture of steels" Int. Metall. Rev. en prensa.
- (15) A.W. Thompson y I. M. Bernstein: "The role of metallurgical variables in stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement" Advances in Corrosion Science and Technology. eds. M.G.Fontana y R.W. Staehle. Vol. 7, Plenum. En prensa.

- (16) I.M. Bernstein y A.W. Thompson: "Alloy and Microstructural Design"
Eds. G.S. Ansell y J.K. Tien. pp. 303-47. Academic Press. New York.
(1976).
- (17) H.W. Liu, Y.L. Hu y P.J. Ficalora, Eng. Fract. Mech. 5, 281-92
(1973).
- (18) J.D. Frandsen y H.L. Marcus: "Environmentally Assisted Fatigue Crack
Propagation in Steels". Met. Trans. En Presna.
- (19) A.J. Jacobs y W.T. Chandler. Scripta Met. 9. 767-69. (1975).
- (20) C.M. Hudgins: "Interpretative Report on Effect of Hydrogen in Pressure
re Vessel Steels". (Section III) Boletín nº 145. Welding Research
Council. New York.
- (21) A.W. Thompson: "Applications in High Pressure Hydrogen". A Hand-
book of Stainless Steel. Eds. D. Peckner e I.M. Bernstein. McGraw-
Hill Handbook Series. En Prensa.
- (22) G.E. Linnert: "Welding Metallurgy" Carbon and Alloy Steels. (3a Ed.)
Vol. 2 A.W.S. New York. 1967.
- (23) H.R. Gray et al.: "Potential Structural Materials Problems in Hy-
drogen Energy Systems" NASA Tech. Memo. TM X-71752. Lewis Research
Center. Cleveland, 1975.
- (24) W.J. Glover y P.K. Roth: "Pipeline and Gas". 201, Feb. 46-53

- (25) D.P. "A Hydrogen Energy Systems" Capitulo IV. Institut of Gas Technology, Project IU-4-6, Chicago, Agosto 1972.
- (26) F.J. Edescuty. Los Alamos Scientific Laboratory, Los Alamos. N.M. 1975.
- (27) P.J. Hamson et al.: "Will Hydrogen Transmision Replace Electricity?" Energy Conference Miami S3-25 1975.

CAPITULO 5
=====

C O M B U S T I O N D E H I D R O G E N O
=====

5. COMBUSTION DE HIDROGENO

5.1. INTRODUCCION

En el presente trabajo se pretende evaluar el potencial del hidrógeno como combustible y para ello se analizan, en distintos capítulos, los problemas de producción, transporte, utilización, almacenamiento y seguridad ligados a su uso. En este capítulo se analizan las propiedades del hidrógeno como combustible y se recopilan una serie de datos sobre su combustión, que puedan ser utilizados en otros capítulos para analizar la viabilidad de la utilización del hidrógeno.

Por facilidad de referencia, se han recopilado en una tabla (tabla 5.1⁽⁷⁷⁾) las principales propiedades del hidrógeno como combustible, que son analizadas y discutidas por separado en las distintas secciones del capítulo. Sin embargo, por ser la combustión un campo muy extenso, no es posible analizar en profundidad todas las propiedades del hidrógeno, por lo que se han seleccionado las que se juzgan más importantes. Además, se ha considerado oportuno dedicar una mayor atención al análisis de la combustión desde un punto de vista básico, sin entrar en el estudio detallado de procesos concretos. Se juzga que de este modo la presentación resulta más general y de utilidad para un mayor número de áreas (utilización, seguridad, etc.) y que además, los datos presentados junto a las referencias utilizadas, resultan suficientes para analizar la mayor parte de los procesos de combustión del hidrógeno.

En combustión es necesario considerar tanto la mecánica de fluidos como la química, y en el presente capítulo, se comienza estudiando los aspectos químicos de la combustión, tales como cinética química, ignición, equilibrio químico y calor de combustión. A continuación se analizan los fenómenos de transporte, calculándose los coeficientes de viscosidad, conductividad térmica y difusión, y por último, se analizan una serie de propiedades en las que es necesario considerar simultáneamente los efectos de la reacción química y de los procesos de transporte (deflagraciones, detonaciones y llamas de difusión).

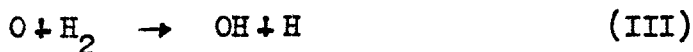
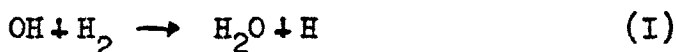
En cada sección se discute brevemente el mecanismo del proceso considerado, se proporcionan datos relativos al hidrógeno y se citan los principales trabajos, tanto teóricos como experimentales sobre el tema, que permitan emprender un estudio más profundo del proceso.

5.2. CINETICA QUIMICA Y LIMITES DE EXPLOSION.

Una reacción química se produce mediante un mecanismo complicado, en el que intervienen muchas reacciones elementales. Así, la reacción hidrógeno-oxígeno, no ocurre por colisión triple de dos moléculas de hidrógeno con una de oxígeno, sino que se produce como consecuencia de un conjunto de reacciones elementales en las que intervienen las especies H , O , OH , H_2O , etc. Esta reacción es una de las más estudiadas y su cinética se conoce con bastante precisión. Conviene señalar que la importancia relativa de las distintas reacciones elementales, varía radicalmente al cambiar las variables experimentales y que por tanto cada meca-

nismo cinético es válido tan sólo en un cierto intervalo de los parámetros experimentales. En la tabla (5.2), se recopilan las principales reacciones elementales del sistema $H_2 - O_2 - N_2$, así como sus respectivas constantes de reacción. También se especifica la referencia de la que se ha obtenido el valor de la constante, pues al existir en la literatura diferentes valores, se ha seleccionado para la tabla el que parece más adecuado por ser el más frecuentemente usado o por ser el más moderno. Para calcular las constantes de las reacciones inversas se pueden utilizar las tablas JANAF⁽¹⁾.

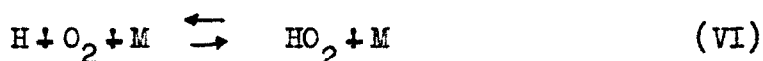
La reacción $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ obedece a un mecanismo de reacción en cadena, en que los átomos H, O y el radical OH actúan como propagadores de la cadena. El mecanismo básico descrito por Lewis y Von Elbe⁽²⁾ es el siguiente



En las reacciones (II) y (III) se consume un propagador de la cadena y se producen dos. Estas reacciones de ramificación de la cadena conducen a concentraciones elevadas de propagadores, que hacen que la velocidad de la reacción sea muy alta y que se produzca una explosión por ramificación de la cadena.

También es necesaria una reacción de iniciación y una reac -

ción de terminación de la cadena en la que se consuman los propagadores de la cadena y por tanto desaparezcan las valencias libres. En el mecanismo de Lewis y Von Elbe⁽²⁾, se propone la siguiente reacción de terminación



El radical HO_2 es bastante inerte, por lo que se difunde a la pared del recipiente donde es absorbido y finalmente destruido al recombinarse con otros radicales HO_2 . En cuanto a la reacción de iniciación, existen varias posibilidades, aunque con frecuencia se utiliza la reacción (4) de la tabla (5.2).

La reacción (II) es endotérmica (17 Kcal) por lo que una mezcla de $\text{H}_2 - \text{O}_2$ a temperatura ambiente es muy estable, y las valencias libres que se producen se destruyen finalmente en la pared. Sin embargo, a partir de una cierta temperatura que depende de muchas variables del sistema, la reacción (II) empieza a dominar sobre la reacción de destrucción de átomos H, resultando en una multiplicación de las valencias libres que conduce a una explosión

Con el mecanismo anterior, es fácil obtener la siguiente relación:

$$d \left\{ [\text{OH}] + \left(1 + \frac{2K_2}{K_6 [\text{M}]}\right) [\text{O}] + \frac{2K_2}{K_6 [\text{M}]} [\text{H}] \right\} / dt =$$

$$I - K_1 [\text{H}_2] \left(1 - \frac{2K_2}{K_6 [\text{M}]}\right) [\text{OH}] \quad (1)$$

en la que I es la velocidad de la reacción de iniciación de la cadena y el

término de la derecha representa la velocidad de producción de valencias libres del sistema. Si $2K_2/K_6 [M]$ es menor que uno, la formación de valencias libres decrece y tiende a cero al aumentar el tiempo. Por tanto, después de un corto período de inducción, la concentración de propagadores de cadena, alcanza un valor constante y la velocidad de producción de H_2O permanece constante.

En general

$$\frac{dn}{dt} = n_0 - (\beta - \alpha) n \quad (2)$$

donde n es la concentración de propagadores de cadena, n_0 la velocidad de la reacción de iniciación y α y β los coeficientes de las reacciones de ramificación y de terminación de la cadena. Para $\alpha > \beta$, n y por tanto la velocidad de reacción aumenta exponencialmente con el tiempo, lo que equivale a la explosión. Para $\alpha < \beta$, dn/dt tiende a cero y n alcanza el valor estacionario $n_0/(\beta - \alpha)$. La condición $\alpha = \beta$ define el límite de explosión.

Al observar experimentalmente la reacción hidrógeno-oxígeno a diferentes presiones y temperaturas se obtiene una figura en forma de S, que separa la región de temperaturas y presiones en las que se produce explosión de las que no se produce (fig. 5.1)⁽²⁾. Este resultado experimental, puede explicarse cualitativamente mediante el mecanismo de Lewis y Von Elbe⁽²⁾.

Si consideramos la temperatura constante y tomamos la presión como única variable, se observa que a presiones suficientemente bajas la velocidad de producción de valencias libres es pequeña, puesto que se pro

ducen pocos choques binarios. Además, el coeficiente de difusión en inversamente proporcional a la presión, por lo que a esas bajas presiones las valencias libres se difunden y se destruyen en la pared a una velocidad grande comparada con la velocidad de formación. De este modo se alcanza un estado estacionario, que en este caso es tan lento que la velocidad de reacción no es medible. Se observa experimentalmente que al aumentar la presión se produce una rápida transición entre una situación en la que no existe prácticamente reacción y una explosión. En esta presión crítica del primer límite de explosión la velocidad de formación de valencias libres, iguala a la velocidad de destrucción de dichas valencias en la pared, y para calcular este primer límite se necesitan ecuaciones que describan la difusión, absorción y recombinación de los radicales H, O y OH.

Si se sigue aumentando la presión, la reacción continúa siendo explosiva hasta alcanzar una segunda presión crítica, el segundo límite de explosión, a partir del cual se produce una reacción estacionaria. A presiones ligeramente superiores a las del segundo límite, la velocidad de reacción es muy pequeña y aumenta con la presión hasta alcanzar el tercer límite de explosión.

Para explicar teóricamente este segundo límite, hay que in-cluir la reacción (VI), puesto que al aumentar la presión aumenta la frecuencia de choques entre tres cuerpos. La reacción (VI) es una reacción de terminación de cadena puesto que la especie HO_2 es bastante inerte y se destruye en la pared. Existe una presión crítica a partir de la cual la velocidad de desaparición de valencias libres por la reac

ción (VI) es superior a la velocidad de formación de valencias libres por la reacción (II), por lo que se establece la condición $\alpha < \beta$. De la ecuación (1) se observa que se alcanza un estado estacionario en el que

$$[\text{OH}] = \frac{I}{K_1 [\text{H}_2] \left\{ 1 - 2 K_2/K_6 [\text{M}] \right\}} \quad (3)$$

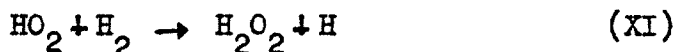
El límite de explosión se define por la condición $\alpha = \beta$ o lo que es equivalente

$$2 K_2 = K_6 [\text{M}] \quad (4)$$

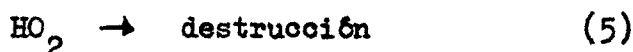
donde M es proporcional a la presión. Como la reacción (II) tiene una energía de activación grande comparada con la de (VI), al bajar la temperatura disminuye el cociente $2K_2/K_6$, y por tanto disminuye la presión del segundo límite. Por otra parte en el primer límite, existe equilibrio entre la formación de valencias libres por la reacción (II) y la destrucción de éstas por difusión a la pared, y como la velocidad de formación depende mucho más fuertemente de la temperatura que la velocidad de destrucción, al bajar la temperatura aumenta la presión del primer límite. De este modo el primer y segundo límites tienden a encontrarse dando lugar al saliente inferior de la S.

Si se sigue aumentando la presión sobre el segundo límite, se alcanza un tercer límite a partir del cual la reacción es nuevamente explosiva. Este tercer límite, aparece debido a que al aumentar la presión

la reacción



empieza a ser importante, disminuyendo de este modo la importancia de la terminación de la cadena por la reacción (VI), puesto que al aumentar la presión, la probabilidad de (XI) aumenta en relación a la probabilidad de



La constante de esta reacción K_d es función del recipiente, coeficiente de difusión, etc... y en general disminuye al aumentar la presión. La condición que se cumple en el tercer límite, puede escribirse

$$2K_2 = \frac{K_6 K_d}{K_{11} [\text{H}_2] + K_d} [\text{M}] \quad (6)$$

De este modo se interpreta la totalidad de la curva de explosión de la figura(5.1). Una descripción más completa de la reacción hidrógeno - oxígeno, se encuentra en la referencia (2). En la literatura se han propuesto y utilizado mecanismos más complicados^(3,4,5,6), pero en todos ellos tienen un papel preponderante las reacciones (I), (II), (III) de ramificación de la cadena, existiendo mayores diferencias en cuanto al mecanismo de iniciación y de terminación de la cadena.

5.3. IGNICION.

Si se eleva instantáneamente la temperatura de una mezcla de hidrógeno y oxígeno como se supone en análisis idealizados de ramjets hi

persónicos, o como ocurre en estudios de ignición en un tubo de choque, se produce primeramente un corto período durante el cuál se generan pequeñas concentraciones de átomos y radicales (H, OH y O), mediante algún mecanismo de iniciación que no se conoce exactamente. A continuación se propaga y ramifica la reacción en cadena descrita por las reacciones (I), (II) y (III), pero por ser la reacción (I) ligeramente exotérmica, mientras que la (II) y la (III) son endotérmicas, este proceso se realiza - prácticamente a temperatura constante, hasta que la concentración de átomos y radicales se hace tan elevada, que empiezan a ser importantes los procesos de recombinación en choques de tres cuerpos, que son muy exotérmicos y causan un rápido aumento de temperatura. El tiempo transcurrido desde que se eleva la temperatura, y el instante en que comienza a liberarse una cantidad apreciable de calor por la reacción, es el tiempo de ignición.

El tiempo de ignición, ha sido medido experimentalmente en tubos de choque⁽⁷⁻¹¹⁾, y también ha sido calculado analíticamente resolviendo las ecuaciones diferenciales que describen la cinética química del proceso bien por métodos numéricos^(3,12) o bien mediante métodos analíticos basados en esquemas cinéticos simplificados^(13,14). Los métodos numéricos proporcionan una serie de resultados que se correlacionan con alguna fórmula simplificada. Así⁽¹¹⁾

$$\ln(t_{\text{ign}} [\text{O}_2]) = A + B/T + C p^n \exp(D/T) \quad (7)$$

Donde

$$A = -10.7 \ln(\mu \text{ seg-mol/litro})$$

$$B = 9130^\circ K \ln(\mu \text{ seg-mol/litro})$$

$$n = 2$$

$$c = 3 \cdot 10^{-9} (\text{atm})^{-2} \ln(\mu \text{ seg-mol/litro})$$

$$D = 19000^\circ K$$

En la figura 5.2⁽¹¹⁾ se observa para el caso de una mezcla estequiométrica la exactitud con la que la fórmula anterior reproduce los resultados experimentales.

Sin embargo, para calcular el tiempo de ignición se pueden utilizar esquemas cinéticos muy simplificados, que pueden proporcionar fórmulas analíticas para el tiempo de ignición. Así ⁽¹³⁾,

$$t_{\text{ign}}[O_2] = \frac{[O_2]}{[H_2]} \left\{ \frac{2 + [1 + (K_1 [H_2]/K_2 [O_2])] \left\{ 1 + (8K_2 [O_2]/K_3 [H_2]) \right\}^{\frac{1}{2}} + 1 \right\}^{\frac{1}{2}}}{2K_1 K_3 \left\{ [1 + (8K_2 [O_2]/K_3 [H_2]) \right\}^{\frac{1}{2}} - 1 \right\}} \right\}^{\frac{1}{2}} \cdot \ln \left\{ \frac{K_1 10^{-6}}{2[O_2] K_4} \right\} \quad (8)$$

en la que las constantes de las reacciones (1) y (4) se encuentran en la tabla (II). La fórmula anterior reproduce con bastante exactitud los resultados numéricos. Es de observar que en el proceso de ignición no interviene ninguna de las reacciones en las que participa el nitrógeno, lo que permite simplificar grandemente el mecanismo cinético usado.

En experimentos en tubos de choque, se observan dos tipos de ignición claramente diferenciables; las igniciones débiles y las igniciones fuertes^(8,11). En las primeras la reacción aparece simultáneamente en varios puntos desde los que se propagan llamas que poco a poco se juntan

hasta formar un único frente y producirse la ignición. Este proceso dura un tiempo relativamente largo del orden de 100μ seg. En las fuertes, el primer signo de ignición, es la aparición de un frente de presión muy cercano a la pared que forma una onda de detonación que se propaga por el tubo. En este caso el tiempo de ignición es del orden del μ seg. Las igniciones débiles se producen a temperaturas más bajas que las fuertes, y se observa que la línea que separa unas igniciones de otras en un diagrama temperatura - presión, coincide aproximadamente con la línea obtenida por extrapolación del segundo límite de explosión (fig. 5.3)⁽¹¹⁾. En efecto, parece^(8,11) que la existencia de estos dos tipos de ignición se debe a la misma causa que la existencia del segundo límite de explosión, ya que a temperaturas suficientemente bajas la reacción de terminación (VI) es importante, dando lugar a igniciones débiles. Por tanto la línea de separación entre estos dos tipos de ignición, viene dada por la ecuación (4).

En los años sesenta, y debido al interés despertado por el vehículo hipersónico SCRAMJET, se realizaron en España varios trabajos relacionados con la combustión hipersónica del hidrógeno, y en particular se estudió la ignición en combustión supersónica difusiva⁽¹⁵⁾. Más tarde, Liñán y Urrutia⁽¹⁶⁾ utilizaron el método de los desarrollos asintóticos acoplados para estudiar la ignición del hidrógeno. El análisis muestra la existencia de cuatro etapas distintas en el proceso de ignición, en cada una de las cuales se puede suponer un esquema cinético sencillo. Los resultados del análisis son muy próximos a los resultados numéricos obtenidos en la referencia (12).

5.4. EQUILIBRIO QUIMICO, CALOR DE COMBUSTION Y TEMPERATURA ADIABATICA DE LLAMA.

El hidrógeno tiene un elevado calor de combustión, lo que le hace un buen combustible. Así, a 298 °K y 1 atmósfera el calor de combustión del hidrógeno es de 28670 cal/g⁽¹⁾, mientras que el del metano es tan sólo 11954 cal/g⁽¹⁷⁾ y el del n-Butano 10932 cal/g⁽¹⁷⁾. A veces también se utiliza el calor de combustión alto, que se calcula suponiendo que el agua resultante de la reacción se encuentra en estado líquido. La diferencia entre el calor de combustión alto y el bajo, puede ser importante debido al elevado valor del calor latente de vaporización del agua (ver tabla 5.1).

En las tablas JANAF⁽¹⁾ se encuentra el calor de combustión del hidrógeno a diferentes temperaturas, así como su calor específico a presión constante y la constante de equilibrio. Con estos valores, y los correspondientes a otras sustancias que intervienen en la combustión del hidrógeno (O₂, O, H, N₂, N, OH, NO, H₂O, ...) se puede calcular la composición de equilibrio a diferentes temperaturas y la temperatura adiabática de llama.

La constante de equilibrio de la reacción hidrógeno - oxígeno a temperatura ambiente es del orden de 10⁴⁰, por lo que la cantidad de hidrógeno y oxígeno en equilibrio con el agua es insignificante. A 1500 °C la constante de equilibrio es del orden de 10⁴, y sólo a temperaturas de 2700 °C se hace dicha constante de orden unidad y por tanto existen cantidades apreciables de oxígeno e hidrógeno en equilibrio con el -

agua.

La temperatura adiabática de llama, es la temperatura que alcanzaría una mezcla combustible inicialmente a una cierta temperatura y presión, que evolucionase mediante un proceso adiabático a presión constante, hasta que se estableciese el equilibrio químico.

En el caso del hidrógeno ardiendo en oxígeno a 1 atmósfera, la temperatura de llama es de 2760°K para una concentración del 67% de H_2 , y de 2933°K en el caso del 78% de H_2 . La temperatura de llama en aire es bastante menor, debido a la energía necesaria para calentar el nitrógeno desde la temperatura inicial a la final. En el caso de una mezcla estequiométrica de hidrógeno y aire, la temperatura de llama es de 2318°K , bastante superior a la de una mezcla metano-aire que es de 2148°K . (Ver tabla 5.1).

5.5. COEFICIENTES DE TRANSPORTE

La combustión se distingue de otras ramas de la mecánica de fluidos en que es necesario considerar simultáneamente los procesos químicos y los procesos de transporte, por lo que es necesario disponer de métodos para calcular los coeficientes de transporte molecular (viscosidad, conductividad térmica y difusión), con suficiente precisión.

La teoría cinética de gases monoatómicos de Chapman y Enskog proporciona expresiones para los coeficientes de transporte como función de un potencial de interacción entre moléculas, y tomando para este po-

tencial la fórmula de Lennard-Jones, se obtienen los siguientes resultados⁽¹⁸⁾.

$$\mu = 2.6693 \cdot 10^{-5} \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega_\mu} \quad (9)$$

$$K = 1.9891 \cdot 10^{-4} \frac{\sqrt{T/M}}{\sigma^2 \Omega_K} \quad (10)$$

$$D_{AB} = 1.8583 \cdot 10^{-3} \frac{\sqrt{T^3 \frac{M_A + M_B}{M_A M_B}}}{p \sigma_{AB}^2 \Omega_{D,AB}} \quad (11)$$

donde μ es el coeficiente de viscosidad en $\text{g cm}^{-1} \text{ seg}^{-1}$, K el coeficiente de conductividad térmica en $\text{cal cm}^{-1} \text{ seg}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$, D_{AB} el coeficiente de difusión binario entre moléculas de A y moléculas de B en $\text{cm}^2 \text{ seg}^{-1}$, M el peso molecular, T la temperatura en $^\circ\text{K}$, p la presión en atmósferas, σ un diámetro característico de la molécula tabulado en la referencia (18) en \AA , y Ω_μ , Ω_K y $\Omega_{D,AB}$ unas funciones tabuladas (18) de la temperatura adimensional KT/ϵ donde ϵ es una energía característica de interacción, cuyo valor para cada tipo de molécula se encuentra en la referencia (18). También en esta referencia, se encuentran fórmulas válidas para mezclas de gases, que han sido utilizadas para obtener los resultados que se muestran en las figuras 5.4 - 5.6. Debido a su bajo peso molecular, el hidrógeno tiene un coeficiente de viscosidad bajo y coeficientes de difusión y de conductividad eleva-

dos. Es de observar que la teoría cinética de Chapman y Enskog, sólo es válida a bajas presiones, por lo que la independencia de los coeficientes de viscosidad y conductividad en la presión (ecuaciones 9 y 10), dejará de ser válida a altas presiones. Sin embargo, en el caso del hidrógeno, las fórmulas anteriores proporcionan resultados correctos hasta presiones bastante elevadas, del orden de 100 atm.

En cuanto al transporte en régimen turbulento, hay que señalar que a diferencia del régimen laminar en que los coeficientes de transporte, sólo dependen de la composición, temperatura y presión, en régimen turbulento dependen también de las características del movimiento. Por tanto para calcular el transporte de energía, cantidad de movimiento ó masa en régimen turbulento, hay que referirse a unas condiciones experimentales dadas. En las referencias (78) y (79) se presentan métodos para analizar los fenómenos de transporte en régimen turbulento.

5.6. LIMITES DE INFLAMABILIDAD

Si a una mezcla combustible se le añade una cantidad suficiente de gases diluyentes, ya sea el combustible, el oxidante ó un gas inerte, la mezcla se vuelve no inflamable. Los límites de inflamabilidad se definen como las concentraciones de combustible mínima y máxima para que la mezcla sea inflamable, y existen métodos experimentales standard⁽¹⁹⁾ para determinar dichos límites.

El hidrógeno tiene un intervalo de inflamabilidad mucho más am

plio que el del metano ó gasolina (tabla 5.1), siendo sus límites de 4% - 94% en oxígeno y de 4% - 75% en aire⁽¹⁹⁾. En la figura 5.7, se muestran los límites de inflamabilidad de una mezcla $H_2/N_2/O_2$.

La explicación teórica de la existencia de estos límites no es todavía completa. A veces se ha supuesto que se deben solamente a efectos de la cinética química, pero en la práctica las explicaciones que están de acuerdo con los resultados experimentales suelen basarse en un balance entre el calor liberado por la reacción y las pérdidas de calor del sistema. Recientemente, Williams⁽²⁰⁾, al tratar de explicar teóricamente unos resultados experimentales que mostraban que en el caso del hidrógeno, las mezclas más difíciles de extinguir no eran las estequiométricas, sino unas mezclas algo más pobres, ha demostrado que ninguna de las explicaciones clásicas de los límites de flamabilidad (cinética química, pérdidas por conducción, pérdidas por radiación, difusión preferente) bastaba para explicar dicho fenómeno. Williams⁽²⁰⁾, propone una nueva explicación de los límites de flamabilidad basada en la estructura celular que se observa en llamas de hidrógeno de composición próxima a la de los límites. Las predicciones de esta nueva teoría parecen de acuerdo con los resultados experimentales.

5.7. LLAMAS PREMEZCLADAS; DEFLAGRACIONES.

Generalmente, la combustión se divide, en combustión premezclada y llamas de difusión. En el primer caso, el combustible y el oxidante se encuentran mezclados a escala molecular antes del comienzo del proceso como ocurre, por ejemplo, en mecheros de tipo Bunsen, detonaciones y en la combustión de monopropulsantes homogéneos. En el segundo caso, la mezcla de los reactantes es una parte esencial del proceso como ocurre por ejemplo en la combustión de propulsantes sólidos en una atmósfera oxidante ó en la combustión de un chorro de combustible, que descarga en un gas oxidante. En esta sección, se analizan las llamas premezcladas, y en la sección 5.9, las llamas de difusión.

Cuando una mezcla combustible, contenida en un tubo, se enciende mediante una chispa en un extremo, se observa la propagación de una onda de combustión, y si el tubo es suficientemente largo y la energía de la chispa no muy superior a la mínima necesaria para la ignición, dicha onda es aproximadamente plana y se mueve a velocidad constante. Esta velocidad es la velocidad de propagación laminar de una deflagración y es una característica de la mezcla. Un procedimiento más práctico para medir velocidades de propagación, es el mechero Bunsen, pues al ser el radio de curvatura de la llama muy grande, comparado con el espesor de la llama la estructura de ésta, coincide con la estructura de la llama plana, y la componente según la normal de la velocidad aguas arriba de la llama, coincide con la velocidad de propagación.

La estructura de la deflagración y la velocidad de propaga-

ción de la llama, viene dada por la solución de una ecuación diferencial ordinaria del tipo.

$$v \frac{dY}{d\xi} - \alpha \frac{d^2 Y}{d\xi^2} = - (v_L^2 / \alpha) F(Y) \quad (12)$$

donde ξ es una coordenada espacial en la dirección del movimiento, v la velocidad, α la difusividad y $F(Y)$ una velocidad de reacción adimensional. La variable dependiente Y puede tomarse, o bien como la fracción másica del reactante ó como la temperatura adimensional. Los términos de la ecuación (12) representan respectivamente convección, difusión y reacción química y las condiciones de contorno apropiadas son: $Y \rightarrow 1$ para $\xi \rightarrow -\infty$ e $Y \rightarrow 0$ para $\xi \rightarrow \infty$. Sólo existe solución a la ecuación (12) satisfaciendo estas condiciones de contorno para un valor particular de la velocidad de propagación laminar v_L , que se determina por tanto como un autovalor de la ecuación (12). En el pasado, se han desarrollado muchos métodos aproximados para la resolución de la ecuación (12) y la determinación de la velocidad de propagación. Una excelente recopilación de estos métodos se encuentra en la referencia (21).

Frecuentemente, la velocidad de reacción se describe mediante la ley de Arrhenius, y en la mayor parte de problemas de interés práctico la energía de activación adimensional es grande, por lo que pequeños cambios de temperatura, generan cambios de orden unidad en la velocidad de reacción. Al analizar la ecuación (12) en el límite de energía

de activación alta⁽²²⁾, se demuestra que la estructura de la deflagración está formada por dos zonas; una zona convectiva-difusiva aguas arriba en la que la reacción química es despreciable y una zona más delgada reactiva-difusiva aguas abajo, en la que la convección es despreciable en primera aproximación.. De la ecuación (12) se observa que el espesor de la zona convectiva-difusiva es de orden \propto /v_L , mientras que el espesor de la zona reactiva-difusiva es de orden $\propto / (v_L \beta)$ donde β es la energía de activación adimensional.

$$\beta = \frac{E (T_f - T_o)}{R o T_f^2} \quad (13)$$

en que T_f y T_o son las temperaturas aguas arriba y aguas abajo respectivamente.

El análisis de la propagación de una llama laminar en el límite de energía de activación alta con número de Lewis arbitrario y orden de reacción unidad ha sido realizado por Bush y Fendell⁽²²⁾. Williams⁽²³⁾, ha generalizado este análisis para orden de reacción arbitrario pero considerando el número de Lewis como la unidad.

La velocidad de propagación resultante de estos análisis, puede escribirse⁽²²⁾

$$v_L = \frac{R(T_f - T_o)}{E} \sqrt{\frac{B T_o^{\alpha} k}{\rho c_p}} \exp \left\{ - E/2 R (T_f - T_o) \right\} \sqrt{2 Le} \quad (14)$$

donde $B T^{\alpha}$ es el factor de frecuencia, k la conductividad térmica, ρ la densidad, C_p el calor específico y L_e el número de Lewis. Para una reacción de orden arbitrario n , la velocidad de propagación es proporcional a la presión elevada a $(n-2)/2$.

Se observa en la tabla 5.1, que la velocidad de propagación del hidrógeno es muy elevada. En la figura 5.8⁽²⁴⁾ se muestran valores experimentales de dicha velocidad de propagación como función de la riqueza de la mezcla y se comparan con las de varios hidrocarburos. En la figura 5.9⁽²⁵⁾ se muestran perfiles experimentales de las concentraciones y temperatura en una llama de hidrógeno. Estos perfiles obtenidos por Dixon-Lewis y Williams⁽²⁵⁾ corresponden a una mezcla del 4.6% Oxígeno, 18.83% hidrógeno y 76.56% nitrógeno, es decir, cercana al límite inferior de inflamabilidad, y la velocidad de propagación medida experimentalmente es de 9.2 cm/sg.

El análisis de una llama turbulenta premezclada es mucho más complicado, y a pesar del gran esfuerzo tanto teórico como experimental, que se ha dedicado al problema en estos últimos años, debido a su evidente interés práctico, no existe aún una teoría fundamental de propagación de llamas en régimen turbulento. El principal objetivo de estos análisis es el cálculo de la velocidad de propagación turbulenta, que a diferencia de la laminar no es sólo función de las propiedades de la mezcla combustible, sino que depende también de las características de la turbulencia y por tanto de la configuración del experimento particular.

Para predecir la velocidad de propagación, se recurre frecuen

temente a experimentos de los cuales se deducen fórmulas que correlacionan los resultados experimentales y que se utilizan posteriormente para otros casos similares. En la referencia (21) se encuentra una recopilación de las principales fórmulas de correlación existentes. Otro camino posible es calcular teóricamente dicha velocidad, lo cual resulta especialmente factible en algunos casos límites. Así, cuando el espesor de la llama es pequeño comparado con la escala de la turbulencia, se puede utilizar el modelo de llama laminar arrugada propuesto originalmente por Damköhler, y que supone que el efecto de turbulencia de baja intensidad y escala grande en una llama laminar consiste simplemente en arrugarla sin destruir su estructura. Sin embargo, y a pesar de que en este límite la estructura de la llama turbulenta coincide con la de una llama laminar, no es fácil calcular la velocidad de propagación, pues ésta depende de la geometría del arrugamiento que no se conoce a priori, por lo que suele fijarse de forma más o menos arbitraria. En el límite opuesto, cuando el espesor de la llama es grande comparado con la escala de la turbulencia, el efecto de ésta es simplemente el de alterar los coeficientes de transporte en el interior de la llama⁽²⁶⁾. Por tanto, las fórmulas de velocidad de propagación laminar son aplicables sustituyendo la difusividad laminar $\{\alpha_L = (K/\rho C_p)_L\}$ por la difusividad turbulenta α_T . En el caso más interesante en la práctica, cuando el espesor de la llama y la escala de la turbulencia son del mismo orden, no existe una teoría aplicable, aunque sí algunos intentos prometedores⁽²⁷⁾. En la referencia (26) se desarrolla un análisis de las diferentes teorías existentes sobre combustión turbulenta premezclada.

5.8. DETONACION

En la sección anterior se describe, cómo al encender una mezola combustible contenida en un tubo, se produce una deflagración que se propaga por éste a una velocidad aproximadamente constante. Sin embargo, en tubos suficientemente largos, la onda de deflagración, una vez recorrida una distancia del orden de 10 diámetros, empieza a acelerarse rápidamente y después de un período no-estacionario, origina una onda plana de combustión que recorre el resto de la mezcla a una velocidad constante elevada (~ 3000 m/seg). Esta onda es una detonación, que se propaga a velocidad supersónica correspondiente al punto de Chapman-Jouguet superior⁽²¹⁾, y con un salto grande de presiones a través de la misma. También se puede iniciar una detonación encendiendo una mezcla combustible con una fuente de ignición de alta energía, o mediante una onda de choque.

La estructura de las detonaciones, ha sido objeto de considerables estudios teóricos y experimentales⁽²¹⁾. Una interpretación adecuada de dicha estructura ha sido postulada por Zeldovich⁽²⁸⁾, Von Neumann⁽²⁹⁾ y Döring⁽³⁰⁾ (la estructura ZND) que aproximan la detonación por una onda de choque seguida por una deflagración. La onda de choque calienta los reactantes a una temperatura suficientemente alta para que reaccionen a una velocidad tal que la deflagración se propague a igual velocidad que la onda de choque, y la energía liberada en la reacción proporciona la energía necesaria para el mantenimiento de la onda de choque. La estructura de las detonaciones en mezclas hidrógeno-oxígeno ha sido estudiada experimentalmente mediante el tubo de choque⁽¹⁰⁾ y utilizando el método

de la detonación en reposo⁽³¹⁾, que consiste en una tobera convergente - divergente, cuyas condiciones se ajustan de modo que se produzca una on da de choque normal aguas abajo de la salida de la tobera.

Se puede demostrar⁽²¹⁾, que la velocidad de propagación de - una detonación en un tubo coincide con la de Chapman-Jouguet, pues otras velocidades de propagación son inestables. Sin embargo, se ha observado experimentalmente que la velocidad real de detonación es ligeramente inferior a la de Chapman-Jouguet, siendo la diferencia inversamente proporcional al diámetro del tubo e inversamente proporcional a la presión inicial. Esta diferencia ha sido explicada cualitativamente por Fay⁽³²⁾, al considerar el efecto en la zona de reacción del desplazamiento producido por el crecimiento de la capa límite viscosa. En la figura 5.10 se muestran velocidades de detonación de mezclas hidrógeno - oxígeno obtenidos experimentalmente por Bollinger⁽³³⁾.

La transición de una deflagración a una detonación es un proceso muy complejo en el que interviene la generación de llamas laminares, aceleración de estas llamas por los gases que se expanden detrás de la onda, formación de ondas de Mach, interacción de éstas hasta formar ondas de choque, y generación de turbulencia en la zona de reacción, por lo que el mecanismo de transición no está aún suficientemente aclarado. Sin embargo, y debido a su interés, se han realizado diversos experimentos para medir la distancia de inducción y se han propuesto varias teorías para explicar dichos resultados^(34,35).

Análogamente a la existencia de los límites de inflamabilidad,

existen también unos límites de detonación tales que para mezclas más ricas o más pobres que dichos límites no resulta posible la propagación de una detonación. Nolan⁽³⁶⁾, ha propuesto un modelo para explicar y calcular dichos límites basándose en el modelo ZND de la estructura de la detonación. En la figura (5.11) se muestran los límites de detonación en mezclas hidrógeno - oxígeno - nitrógeno⁽³⁶⁾.

5.9. LLAMAS DE DIFUSION

Una llama de difusión es aquella en la que el combustible y el oxidante se encuentran inicialmente separados, por lo que es necesario considerar el proceso de mezcla junto al de la reacción química. Paradójicamente, los modelos teóricos de este tipo de llamas suelen ser más sencillos que los de llamas premezcladas, debido a que en el límite en que la velocidad de reacción es infinita, el término reactivo puede eliminarse de las ecuaciones de conservación, cosa que nunca es posible en sistemas premezclados. El primer análisis de este tipo ha sido desarrollado por Burke y Schumann⁽³⁷⁾ al considerar la llama formada al descargar un combustible por un tubo cilíndrico, en un tubo coaxial por el que fluye un oxidante. El análisis supone la velocidad de reacción infinita por lo que el oxidante y combustible no pueden coexistir más que en la llama, que aparece por tanto como una superficie que separa el oxidante del combustible. De este modo, es posible calcular la forma de la llama y su longitud sin necesidad de conocer ningún detalle sobre la reacción química.

La estructura de una llama de difusión en general depende - del número de Damköhler, que es una relación entre un tiempo característico de difusión a un tiempo característico de reacción química. Sólo en el caso en que el tiempo de difusión sea muy grande comparado con el tiempo de reacción es adecuado aproximar la llama por una superficie.

Para números de Damköhler grandes, pero finitos, que es el - caso típico en la práctica la llama se aproxima a la del límite de Burke-Schumann y es posible utilizar el método de los desarrollo asintóticos - para analizar la estructura de la zona de reacción delgada en la que existe un balance entre el término de difusión y el término de reacción química⁽³⁸⁾. Para números de Damköhler pequeños, se puede utilizar un desarrollo regular en potencias del número de Damköhler y analizar así la zona de reacción que en este caso es similar a una llama premezclada⁽³⁸⁾.

Aunque existen situaciones muy diversas en las que se producen llamas de difusión, la estructura de éstas es siempre análoga, y siempre existen situaciones límites que se corresponden con las señaladas anteriormente. En particular, Tarifa et al.⁽³⁹⁻⁴¹⁾, ha analizado la llama de difusión en la combustión de gotas, Liñán^(42,43) la llama formada en la - capa de mezcla existente entre dos corrientes paralelas de combustible y oxidante, y Marathe et al.⁽⁵⁶⁾ la llama de difusión entre dos chorros en - contracorriente.

Un aspecto interesante de las llamas de difusión es el relacionado con problemas de ignición y extinción, pues frecuentemente las - condiciones para que se produzca la ignición son distintas a las de la ex

tinción. Aunque estos procesos son no-estacionarios, por lo que sería necesario realizar análisis de las ecuaciones de la llama reteniendo efectos no-estacionarios, lo cual no ha sido aún realizado, es posible identificar condiciones de ignición y extinción mediante análisis de las condiciones de existencia de soluciones estacionarias⁽⁴⁴⁾, y calcular de este modo el número de Damköhler de ignición y de extinción. También existen algunos análisis sobre la estabilidad de dichas soluciones estacionarias⁽⁴⁵⁾.

De mayor interés práctico son las llamas de difusión turbulenta, aunque análogamente a los señalado para llamas premezcladas, su mayor dificultad de análisis, hace que sólo ciertos casos límite hayan podido ser estudiados satisfactoriamente⁽²⁶⁾. Paralelamente a lo que ocurre en llamas laminares, también en llamas turbulentas el límite de cinética química infinitamente rápida conduce a importantes simplificaciones. Oxidante y combustible no pueden coexistir por lo que los reactantes se encuentran separados por superficies de llama en las que se destruyen los reactantes y se crean productos. La concentración de los reactantes en una posición determinada, corresponde a periodos en los que existe un reactante alternando con periodos en los que existe el otro. Hawthorne et al.⁽⁴⁶⁾, fueron los primeros en emplear funciones de acoplamiento similares a las de Shvab-Zeldovich a llamas de difusión turbulentas. Basándose en estas ideas Toor⁽⁴⁷⁾ demostró que mediante el conocimiento de la función de densidad de probabilidad de un escalar pasivo con el mismo coeficiente de difusión y sometido al mismo campo de velocidades, se podían obtener las medias temporales de la solución de una llama de difusión.

Además, Toor demostró que siempre que el efecto de la reacción química en la turbulencia sea despreciable, de manera que sólo haya que considerar el efecto de la turbulencia en la reacción, la función de densidad de probabilidad del escalar pasivo en la llama de difusión puede obtenerse analizando un proceso idéntico pero inerte químicamente. En sus cálculos Toor utilizó una función de probabilidad Gaussiana, sin tener en cuenta el comportamiento intermitente de la llama. Análisis más recientes⁽⁴⁸⁻⁵⁾ utilizan funciones de probabilidad no gaussianas que sí tienen en cuenta los efectos de intermitencia.

Un resultado de interés práctico que se obtiene de estos análisis, es la longitud de la llama. Para el cálculo de dicha longitud en una llama de difusión turbulenta producida al descargar un chorro combustible en una atmósfera en reposo, Hawthorne⁽⁴⁶⁾ propuso la siguiente fórmula

$$\frac{L}{d} = \frac{5.3}{C_t} \left\{ \frac{T_f}{T} \left[C_t + (1 - C_t) \frac{M_a}{M_f} \right] \right\}^{1/2} \quad (15)$$

donde L es la longitud de la llama, d el diámetro de la garganta, T_f la temperatura adiabática de llama de una mezcla estequiométrica, T la temperatura del chorro, C_t la fracción volumétrica de combustible en una mezcla estequiométrica, M_a el peso molecular del aire, M_f el peso molecular del combustible y ν el número de moles de reactante por mol de producto formado en la combustión de una mezcla estequiométrica. Aplicando los datos de la tabla (5.1), se obtiene para el caso del hidrógeno un valor de $L/d = 162$, algo mayor que los resultados experimentales de Hawthorne⁽⁴⁶⁾, en que $L/d = 126 - 145$. Brzustowski⁽⁵¹⁾ al analizar llamas a muy al

tos números de Reynolds, supone que la longitud de la llama puede calcularse como la posición en el eje de concentraciones máximas en la que la concentración de combustible iguala el límite inferior de inflamabilidad. Con este criterio obtiene la siguiente fórmula

$$\frac{L}{d} = \frac{Y}{0.32} \left(\frac{\rho}{\rho_a} \right)^{1/2} \left[1 + \frac{M_a}{M_f} \left(\frac{1}{.297 C_L} - 1 \right) \right] \quad (16)$$

donde Y es la fracción másica de combustible en el chorro, ρ la densidad del chorro, ρ_a la densidad del aire y C_L la fracción volumétrica de combustible en el límite inferior de inflamabilidad. Aplicando los datos de la tabla (5.1), se obtiene para el caso del hidrógeno un valor $L/d=98$, inferior a los resultados experimentales. En la referencia (52) se encuentran valores experimentales de la longitud de llamas de difusión turbulentas de hidrógeno en presencia de vientos.

Los perfiles de concentraciones y temperaturas en una llama de difusión turbulenta han sido medidos experimentalmente por varios autores (53-55). En la figura (5.12)⁽⁵⁴⁾ se muestran estos perfiles para una relación de velocidad del chorro combustible a velocidad de la corriente exterior de 10. Se observa que existe un solape entre los perfiles de hidrógeno y oxígeno, que es típico de las llamas de difusión turbulentas, y este solape depende de la intensidad de la turbulencia local. La estructura de la llama consiste en superficies que separan regiones de concentraciones ricas de regiones de concentraciones pobres, por lo que especialmente en las zonas exteriores del chorro, existe intermitencia. En estas zonas se producen gradientes de densidad muy grandes debido a que

la densidad del aire (1.18 Kg/m^3) es muy grande en relación a la de los productos de combustión de una mezcla estequiométrica (0.12 Kg/m^3) y a la de hidrógeno ($.083 \text{ Kg/m}^3$).

5.10. FORMACION DE OXIDOS DE NITROGENO

En llamas de hidrógeno-aire, los únicos contaminantes que se producen son los óxidos de nitrógeno, especialmente NO. Es por ello muy interesante analizar dicha producción en los diferentes tipos de llamas.

Como se menciona en el capítulo 6, existen diversos tipos de quemadores que se aproximan al comportamiento de llamas premezcladas ó de llamas de difusión, por lo que el mecanismo de producción de óxidos de nitrógeno, debe estudiarse para estos dos tipos básicos de llamas. En general, la producción de óxidos está controlada, ó bien por la cinética química, ó bien por el proceso de mezcla, por lo que se han realizado diversos experimentos para tratar de aislar estos efectos.

Engleman et al⁽⁵⁷⁾ utilizan un reactor bien agitado para analizar el mecanismo cinético. En el modelo teórico suponen que el mecanismo apropiado es el de Zeldovich, formado por las reacciones 9, 17 y 18 de la tabla 5.2 y sus inversas, suponiendo que existe equilibrio entre el oxígeno atómico y el molecular. Los resultados experimentales (fig. 5.13)⁽⁵⁷⁾ están de acuerdo con los teóricos, por lo que el mecanismo de Zeldovich parece correcto. El esquema cinético, también ha sido analiza-

do mediante experimentos en tubo de choque⁽⁵⁸⁾, y nuevamente el esquema de Zeldovich parece adecuado.

Newhall y Shahed⁽⁵⁹⁾, analizan la formación de óxidos de nitrógeno a altas presiones, encendiendo una mezcla de hidrógeno y aire en un cilindro a presión y midiendo la producción de óxidos al propagarse la llama. De sus resultados se observa que los óxidos de nitrógeno se forman principalmente aguas abajo de la llama, donde existe equilibrio químico para los átomos de oxígeno, y que las concentraciones de NO calculadas suponiendo que existe equilibrio, son ligeramente superiores a las medidas experimentalmente.

La mayoría de los quemadores industriales, funcionan mediante llamas de difusión turbulentas (véase capítulo 6), por lo que se ha dedicado un esfuerzo importante a reducir la emisión de contaminantes de estas llamas. Para comprender mejor el mecanismo de producción de óxidos de nitrógeno, se han realizado varios análisis, tanto teóricos^(23,55,60) como experimentales^(54,55) del proceso. En la figura 5.14⁽⁵⁴⁾ y 5.15⁽⁵⁴⁾ se muestran perfiles radiales y longitudinales de la concentración de óxido de nitrógeno en una llama producida por un chorro de hidrógeno descargando en una corriente paralela de aire. Se observa que el máximo de concentración de óxido de nitrógeno ocurre en una posición en que la mezcla es algo más rica que la correspondiente a condiciones estequiométricas.

En el INTA, y para la Fundación Juan March⁽⁶¹⁾, se realizó un estudio sobre producción de contaminantes en combustión y parte de

los resultados obtenidos, se presentaron en la Novena Conferencia Mundial de la Energía⁽⁶²⁾. Este estudio, partía de un esquema cinético para mezclas $H_2 - O_2 - N_2$, que estaba formado por 34 reacciones elementales, y deducía la velocidad de producción de óxidos de nitrógeno a temperaturas de 1000°K y 3000°K, y presiones de 3 a 40 atmósferas.

5.11. TRABAJOS SOBRE COMBUSTION DE HIDROGENO REALIZADOS EN ESPAÑA

Como se menciona en el capítulo 1, se vienen desarrollando en España diversos trabajos de investigación sobre combustión de hidrógeno, subvencionados, en parte, por la Oficina de Investigación de las Fuerzas Aéreas Americanas (AFOSR) y por la Fundación Juan March. Una síntesis de estos trabajos se encuentra en la referencia (63).

Uno de los primeros programas de investigación sobre el hidrógeno consistió en un estudio teórico-experimental de la combustión de gotas líquidas de oxidante en una atmósfera de hidrógeno. Este es el proceso básico que controla la combustión de sprays de hidrógeno-oxígeno, debido a que por la baja presión crítica del hidrógeno y proximidad de sus temperaturas críticas y de ebullición, el hidrógeno se inyecta en las cámaras de combustión como un fluido homogéneo. El análisis teórico del proceso^(39-41, 64-67), suponía condiciones casi-estacionarias, simetría esférica y cinética química, tanto finita como infinitamente rápida, y el estudio experimental incluía medidas de velocidad de combustión y radio de la llama mediante cámaras cinematográficas de alta velocidad.

Debido a la baja densidad del hidrógeno, los efectos de convección libre eran muy pequeños, por lo que la llama era prácticamente esférica. En conexión con este programa se realizó un estudio de llamas de hidrógeno-oxígeno^(66,67) inyectando el hidrógeno a través de una esfera porosa y quemándolo en aire. En la figura 5.16⁽⁶⁶⁾ se muestran algunos resultados experimentales.

En la sección 5.3., se indica que en los años sesenta, se despertó un gran interés en la combustión del hidrógeno, por sus aplicaciones al vehículo hipersónico Scramjet. De todos los sistemas propuestos, el más adecuado para los elevados números de Mach (6-25) de interés, era el puramente difusivo y el modelo generalmente empleado consistía en un chorro de hidrógeno de baja velocidad inyectado en una corriente paralela más rápida. En las referencias (42, 43, 68) se desarrollan análisis teóricos del proceso simultáneo de mezcla laminar y combustión, que posteriormente se amplían para incluir el caso turbulento⁽⁶⁹⁾.

En la referencia (70), se proponen métodos analíticos sencillos, para estudiar los efectos de la cinética química en llamas de difusión turbulentas, demostrando la existencia de tres regiones distintas. En la primera, situada en las proximidades del inyector, la reacción está congelada; en la segunda, situada lejos del inyector, existe equilibrio químico, y entre medias existe una zona de transición. En la referencia (71) se presentan métodos integrales para el cálculo de la región de equilibrio, y en las referencias (15,72), se estudia el proceso de ignición en una capa de mezcla.

Debido a que las presiones existentes en las cámaras de combustión de motores cohete y reactores han alcanzado valores que con frecuencia son superiores a la presión crítica de varios combustibles y oxidantes, la combustión supercrítica de gotas se ha convertido en un problema de gran interés técnico. En las referencias (73-75), se estudia este proceso, resolviendo las ecuaciones pertinentes, tanto numéricamente como mediante análisis asintóticos. En la figura (5.17)⁽⁷³⁾ se muestran tiempos de combustión de gotas de oxígeno de 10^{-2} cm. en una atmósfera de hidrógeno, tanto para el caso subcrítico como para el supercrítico. Se observa que el tiempo de combustión es mínimo a la presión crítica, lo cual está de acuerdo con las predicciones teóricas.

Otras propiedades de la combustión del Hidrógeno

Energía mínima de ignición en aire: Es la energía mínima de una chispa, necesaria para la ignición de una mezcla de combustible y aire de la composición para la que la ignición se logra con mayor facilidad, que en general no coincide con la estequiométrica. La energía mínima de ignición, se mide descargando un condensador entre dos electrodos planos paralelos⁽²⁾. En la tabla 5.1 se observa que en el caso del hidrógeno, la energía mínima es muy baja y en la figura 5.18 se muestra la energía de ignición en función de la riqueza. En la referencia (76) se encuentra un análisis teórico del proceso de ignición.

Temperatura de Autoignición: Es la temperatura mínima a la que es posible la ignición de una mezcla combustible, por medio de una placa caliente⁽²⁾ (véase tabla 5.1).

Porcentaje de energía térmica radiada desde la llama al ambiente: Es el porcentaje del calor de combustión que se radia desde la zona de reacción al ambiente. Los valores dados en la tabla 5.1, se refieren a llamas sobre superficies de combustible líquido, de las que se evapora el combustible para reaccionar en la fase gaseosa con el aire ambiente. Estos valores son similares a los que se obtienen en el laboratorio al estudiar llamas de difusión. El vapor de agua absorbe la energía térmica radiada y reduce grandemente los valores de la tabla 5.1. Este efecto es muy importante en llamas de hidrógeno, pudiéndose estimar que para una llama de hidrógeno en aire a 25°C y con una presión parcial de vapor de agua de 15 mm Hg, el 45% de la radiación se absorbe en un radio de 8 metros.

Separación máxima experimental de seguridad: Es la separación máxima posible entre dos placas planas paralelas de acero, que impide la propagación de llamas o chispas a través de la abertura, y se determina inflamando una mezcla de combustible y aire en una cámara de ensayo, rodeada por una mezcla combustible similar. La separación máxima de seguridad es aquella que impide que se produzca la ignición de la mezcla que rodea la cámara. Su valor depende de la longitud de la abertura, composición de la mezcla, presión y temperatura iniciales, situación de la fuente de ignición y geometría de la abertura. Es un dato importante en el

diseño de equipo que impida la posibilidad de explosiones.

Distancia de extinción en aire: Es el diámetro del tubo más pequeño en el que se propagaría una llama, al introducir una mezcla combustible en dicho tubo y encender la mezcla en un extremo del mismo. También puede definirse como la distancia entre dos electrodos planos paralelos a la que se suprime la ignición de mezclas combustible-aire, es decir, que a distancias menores no es posible la ignición por chispas. La distancia de extinción depende de la temperatura, presión y composición de la mezcla. En la tabla 5.1 se compara el valor de la distancia de extinción en mezclas estequiométricas de hidrógeno, metano y gasolina, y en la figura 5.19, se muestra dicha distancia como función de la riqueza.

Soplado y Retorno de llamas: Para un quemador de llama premezclada de un cierto tamaño, existe un límite superior para la velocidad del gas, por encima del cual se produce el soplado de llama y por tanto la extinción, y un límite inferior de velocidad por debajo del cual, se produce el retorno de llama, propagándose ésta al interior del tubo de alimentación. El soplado de llama se produce cuando el gradiente de velocidades en el tubo es tal, que en todo punto, la velocidad de los gases es mayor que la velocidad de propagación. En ese caso no es posible anclar la llama en ninguna posición, produciéndose el soplado. El retorno de llama se produce cuando la velocidad de alimentación de los gases es menor que la velocidad de propagación de la llama, en cuyo caso ésta se propaga al interior del tubo. En la figura 5.20, se muestra el gradiente

crítico de velocidad de soplado y de retorno, como función de la riqueza para mezclas de hidrógeno y aire.

Distancia de inducción de detonación: Es la distancia necesaria para que se produzca la transición de una deflagración a una detonación en una mezcla combustible detonante. Se determina experimentalmente en un tubo largo cilíndrico en el que se produce la ignición en un extremo mediante una chispa o una resistencia eléctrica, y en el que se mide la velocidad de la llama a lo largo del tubo. La posición en la que la llama alcanza la velocidad de detonación, proporciona la distancia de inducción, que depende de la composición de la mezcla, presión, temperatura y potencia de la fuente de ignición.

Índice límite de Oxígeno: Es la concentración mínima de oxígeno que permite la propagación de una llama en una mezcla de combustible, aire y nitrógeno. Así, no es posible la propagación de una llama en una mezcla de hidrógeno, aire y nitrógeno que contenga menos del 5% en volumen de oxígeno. Se pueden definir otros índices límites utilizando disolventes distintos del nitrógeno.

Velocidad de quemado de superficies líquidas: Es la velocidad de descenso de la superficie de un charco de líquido formado al derramar un combustible sobre una superficie, una vez producida la ignición de la mezcla de vapor y aire resultante. Esta velocidad debe medirse una vez que desaparece la ebullición enérgica existente al producirse el derrame y que se establece un régimen estacionario durante el que

el vapor se mezcla y arde en el aire existente sobre el charco. Estas velocidades de quemado dependen del tamaño del charco y de la velocidad del viento.

Energía de la explosión: Es la energía máxima teórica producida por una explosión química. Se determina calculando la disminución isoterma de la función de Helmholtz. Los valores de la tabla 5.1 están expresados en cantidades equivalentes de TNT y pueden convertirse a unidades cegesimales multiplicándolos por 4602 J/(g TNT).

TABLA 5.1 PROPIEDADES DEL HIDROGENO, METANO Y GASOLINA

<u>Propiedad</u>	<u>Hidrógeno</u>	<u>Metano</u>	<u>Gasolina</u>
Peso molecular	2.016	16.043	107.0
Presión en el punto triple, atm.	.0695	.1159	...
Temperatura en el punto triple, K	13.803	90.68	180 a 220
Temperatura en el punto de ebullición normal (NBP), K	20.268	111.632	310 a 478
Presión crítica, atm.	12.759	45.387	24.5 a 27
Temperatura crítica, K	32.976	190.56	540 a 569
Densidad en el punto crítico, g/cm ³	.0314	.1604	.23
Densidad del líquido en el punto triple, g/cm ³	.0770	.4516	...
Densidad del sólido en el punto triple, g/cm ³	.0865	.4872	...
Densidad del vapor en el punto triple, g/m ³	125.597	251.53	...
Densidad del líquido en el NBP, g/cm ³	.0708	.4226	.70
Densidad del vapor en el NBP, g/cm ³	.00134	.00182	.0045
Densidad del gas en condiciones normales (NTP), g/m ³	83.764	651.19	4400

TABLA 5.1 PROPIEDADES DEL HIDROGENO, METANO Y GASOLINA (Cont.)

<u>Propiedad</u>	<u>Hidrógeno</u>	<u>Metano</u>	<u>Gasolina</u>
Calor de fusión, J/g	58.23	58.47	161
Calor de vaporización, J/g	445.59	509.88	309
Calor de sublimación, J/g	507.39	602.44	...
Calor de combustión (bajo), kJ/g	119.93	50.02	44.5
Calor de combustión (alto), kJ/g	141.86	55.53	48
Calor específico (Cp) del gas NTP, J/g - K	14.89	2.22	1.62
Calor específico (Cp) del líquido NBP, J/g - K	9.69	3.50	2.20
Relación de calores específicos (Cp/Cv) del gas NTP	1.383	1.308	1.05
Relación de calores específicos (Cp/Cv) del líquido NBP	1.688	1.676	...
Viscosidad del gas NTP, g/cm - s	$8.75 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$5.2 \cdot 10^{-5}$
Viscosidad del líquido NBP, g/cm - s	$1.33 \cdot 10^{-4}$	$1.13 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Conductividad térmica del gas NTP, mW/cm - K	1.897	.330	.112
Conductividad térmica del líquido NBP, mW/cm - K	1.00	1.86	1.31
Tensión superficial del líquido NBP, N/m	.00193	.01294	.0122
Velocidad de sonido adiabática en gas NTP, m/s	1294	448	154
Velocidad de sonido adiabática en líquido NBP, m/s	1093	1331	1155

TABLA 5.1 PROPIEDADES DEL HIDROGENO, METANO Y GASOLINA (Cont.)

Propiedad	Hidrógeno	Metano	Gasolina
Límites de inflamabilidad en aire, Vol. %	4.0 a 75.0	5.3 a 15	1.0 a 7.6
Límites de detonabilidad en aire, Vol. %	18.3 a 59.0	6.3 a 13.5	1.1 a 3.3
Composición estequiométrica en aire, Vol. %	29.53	9.48	1.76
Energía mínima de ignición en aire, m J	.02	.29	.24
Temperatura de autoignición, K	858	813	501 a 744
Temperatura de llama en aire, K	2318	2148	2470
Porcentaje de energía térmica radiada desde la llama al ambiente, %	17 a 25	23 a 33	30 a 42
Velocidad de propagación en aire NTP, cm/s	265 a 325	37 a 45	37 a 43
Velocidad de detonación en aire NTP, Km/s	1.48 a 2.15	1.39 a 1.64	1.4 a 1.7
Coefficiente de difusión en aire NTP, cm ² /s	0.61	0.16	0.05
Velocidad de difusión en aire NTP, cm/s	≤ 2.00	≤ 0.51	≤ 0.17
Velocidad de flotabilidad en aire NTP, m/s	1.2 a 9	.8 a 6	más pesado que el aire
Separación máxima experimental de seguridad en aire NTP, cm	.008	.12	.07
Distancia de extinción en aire NTP, cm	.064	.203	.2
Distancia de inducción de detonación en aire NTP, cm	L/D ~ 100
Índice límite de oxígeno, Vol. %	5.0	12.1	11.6
Velocidad de vaporización de superficies líquidas cm/h	150 a 300	3 a 30	.3 a 1.2
Velocidad de quemado de superficies líquidas, cm/h	180 a 400	18 a 70	12 a 50
Toxicidad	no tóxico	no tóxico	pequeña
Energía de explosión	(asfixiante)	(asfixiante)	(asfixiante)

TABLA 5.2

<u>Reacción</u>	<u>Constante de Reacción cm³/mol - seg</u>	<u>Referencia</u>
1) $\text{OH} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$2.2 \cdot 10^{13} \exp(-2590/T)$	80
2) $\text{H} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{OH} + \text{O}$	$2.14 \cdot 10^{14} \exp(-8354/T)$	12
3) $\text{O} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{OH} + \text{H}$	$1.8 \cdot 10^{10} T \exp(-4480/T)$	80
4) $\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{OH} + \text{OH}$	$10^{14} \exp(-35230/T)$	13
5) $\text{OH} + \text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$5.5 \cdot 10^{13} \exp(-3523/T)$	6
6) $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	$(2-50) \cdot 10^{15} \exp(438/T)$	6
7) $\text{H} + \text{H} + \text{M} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{M}$	$5.75 \cdot 10^{18} T^{-1.15}$	81
8) $\text{H} + \text{OH} + \text{M} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	$7 \cdot 10^{23} T^{-2.6}$	6
9) $\text{O} + \text{O} + \text{M} \longrightarrow \text{O}_2 + \text{M}$	$4.67 \cdot 10^{15} T^{-.28}$	81
10) $\text{H} + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	$2.5 \cdot 10^{13} \exp [-(352 \pm 352)/T]$	82
11) $\text{HO}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$	$9.6 \cdot 10^{12} \exp(-12078/T)$	83
12) $\text{H} + \text{HO}_2 \longrightarrow 2 \text{OH}$	$6 \cdot 10^{13}$	6
13) $\text{HO}_2 + \text{O} \longrightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	10^{13}	6
14) $\text{H}_2 + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	$2 \cdot 10^{11} \exp(-12100/T)$	6

TABLA 5.2 (Cont.)

<u>Reacción</u>	<u>Constante de Reacción cm³/mol - seg</u>	<u>Referencia</u>
15) $\text{HO}_2 + \text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	10^{14}	87
16) $\text{O} + \text{H} + \text{M} \longrightarrow \text{OH} + \text{M}$	$5.24 \cdot 10^{15} \exp(1400/T)$	81
17) $\text{N}_2 + \text{O} \longrightarrow \text{NO} + \text{N}$	$3.2 \cdot 10^{14} \exp(-37900/T)$	81
18) $\text{O} + \text{NO} \longrightarrow \text{O}_2 + \text{N}$	$2.36 \cdot 10^9 T \exp(-19446/T)$	84
19) $\text{O}_2 + \text{N}_2 \longrightarrow 2 \text{NO}$	$2.7 \cdot 10^{13} \exp(-53800/T)$	3
20) $\text{NO} + \text{M} \longrightarrow \text{N} + \text{O} + \text{M}$	$4 \cdot 10^{20} T^{-1.5} \exp(-75000/T)$	81
21) $\text{N}_2\text{O} + \text{M} \longrightarrow \text{N}_2 + \text{O} + \text{M}$	$5 \cdot 10^{14} \exp(-29200/T)$	85
22) $\text{NO} + \text{NO} \longrightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	$2.5 \cdot 10^{13} \exp(-32000/T)$	85
23) $\text{NO}_2 + \text{M} \longrightarrow \text{NO} + \text{O} + \text{M}$	$1.1 \cdot 10^{16} \exp(-32700/T)$	84
24) $\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{O}$	$10^{12} \sqrt{T} \exp(-23000/T)$	81
25) $\text{N} + \text{OH} \longrightarrow \text{NO} + \text{H}$	$4 \cdot 10^{13}$	81
26) $\text{O}_2 + \text{N}_2 \longrightarrow 2 \text{O} + \text{N}_2$	$3.5 \cdot 10^{18} T^{-1} \exp(-59400/T)$	86
27) $\text{N} + \text{N} + \text{M} \longrightarrow \text{N}_2 + \text{M}$	$1.17 \cdot 10^{16} T^{-0.5}$	85
28) $\text{NO}_2 + \text{O} \longrightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$10^{13} \exp(-300/T)$	88

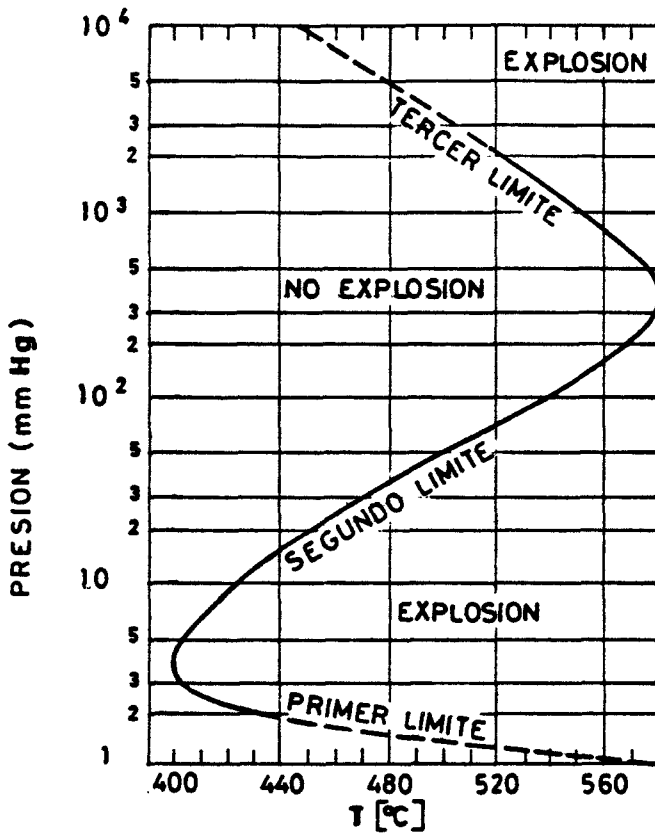


Fig. 5.1. Límites de explosión de una mezcla estequiométrica de hidrógeno-oxígeno.

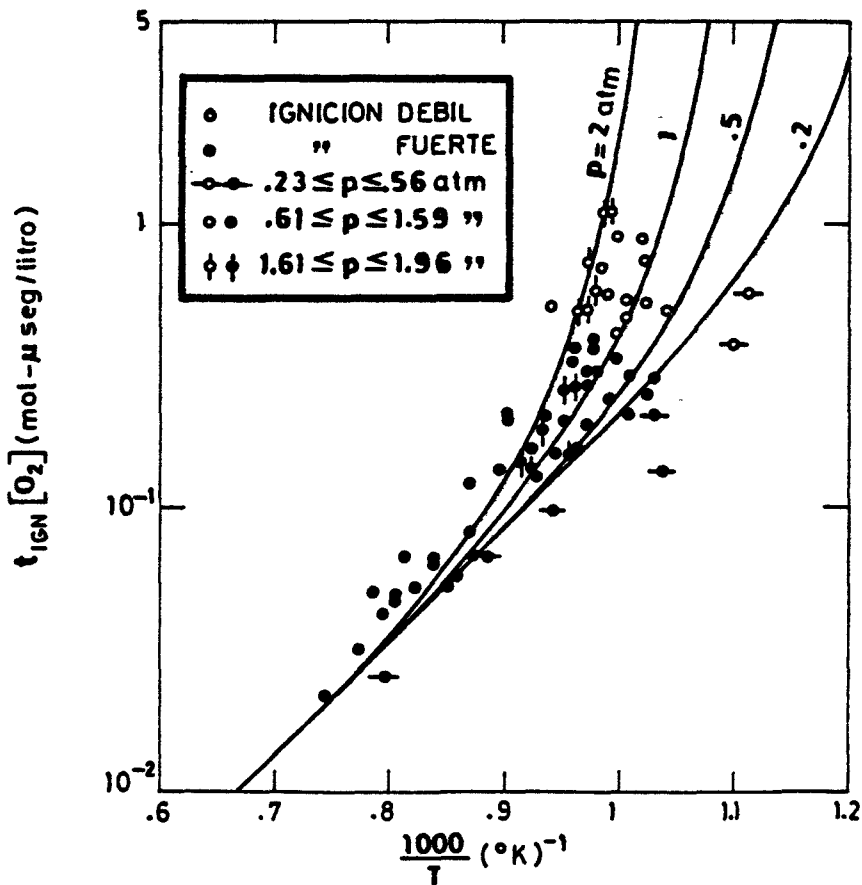


Fig. 5.2. Tiempo de ignición en función de la temperatura para diferentes valores de presión. Comparación entre teoría y fórmula de correlación.

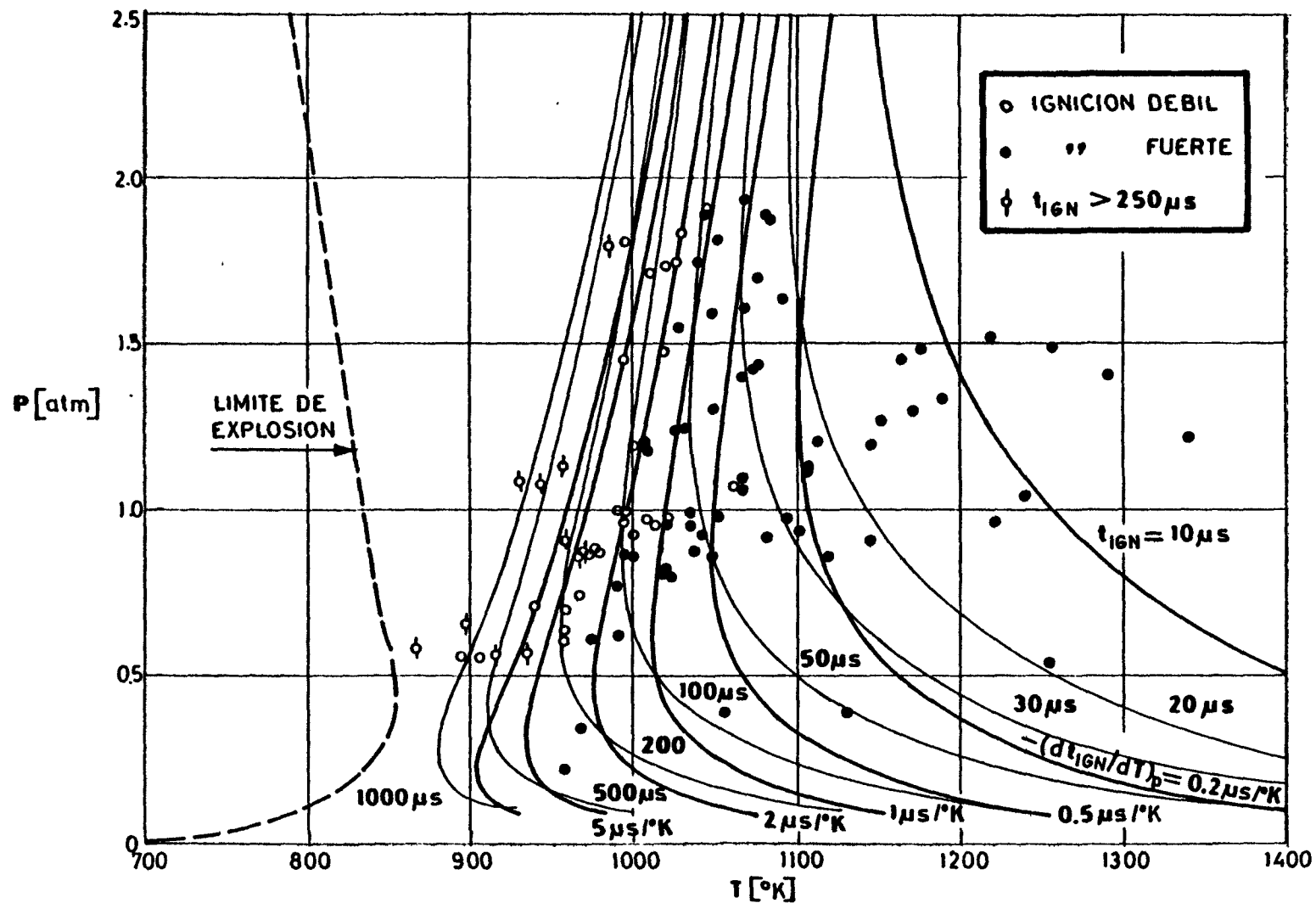


Fig. 5.3. Diagrama temperatura-presión, en que se muestran las zonas en que se producen igniciones débiles e igniciones fuertes.

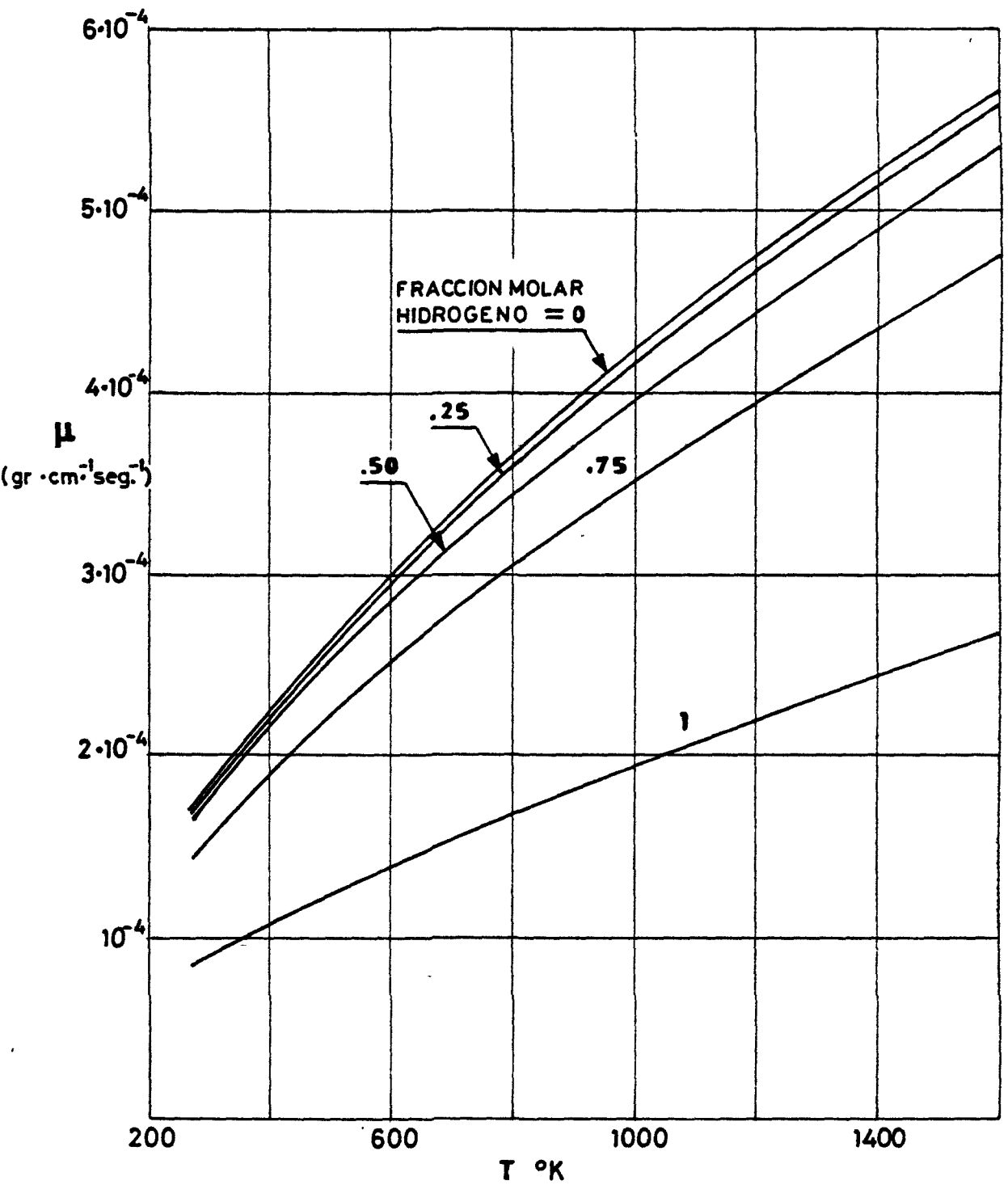


Fig. 5.4. Coeficiente de viscosidad μ de una mezcla hidrógeno-aire a presión atmosférica en función de la temperatura.

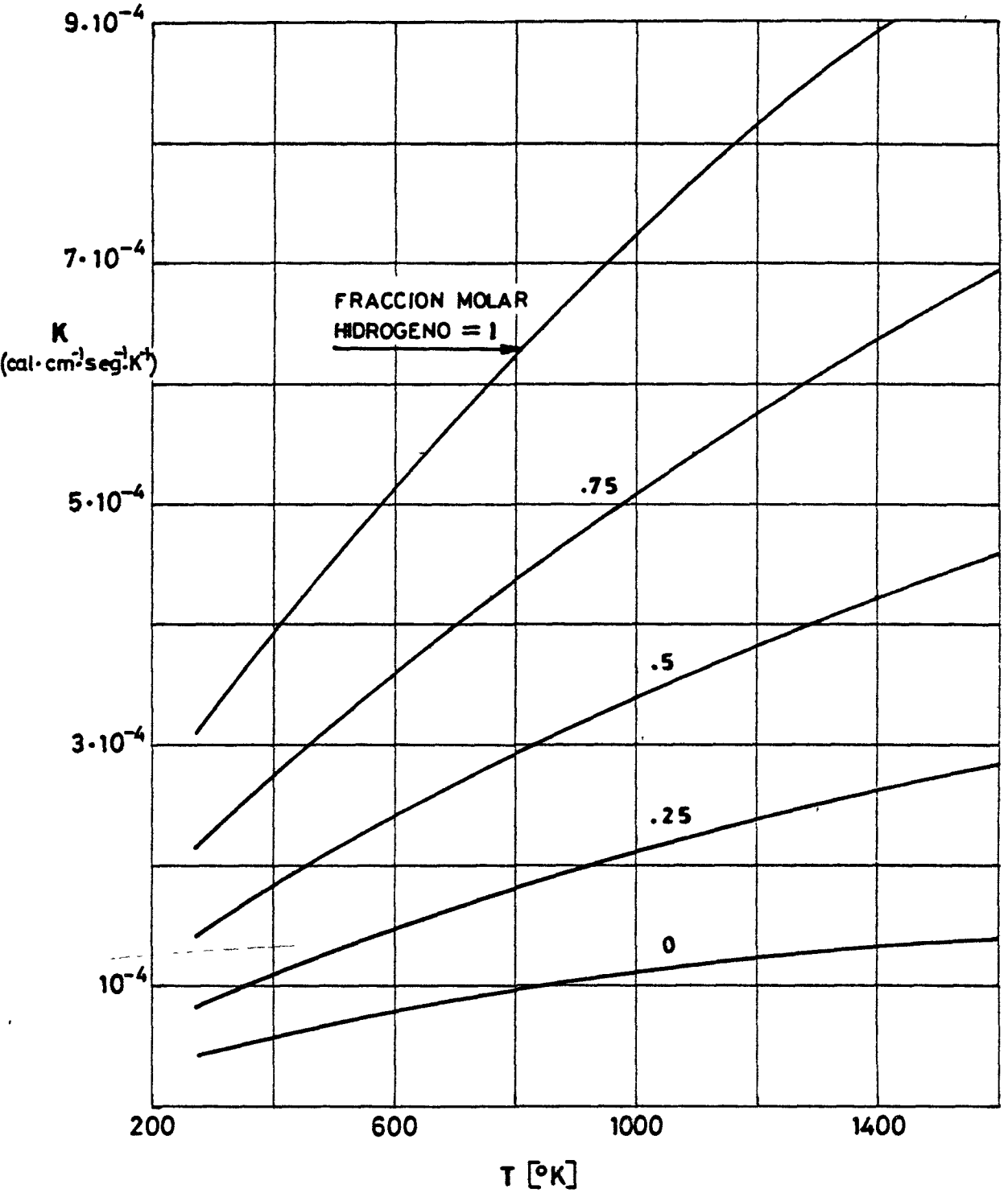


Fig. 5.5. Coeficiente de conductividad térmica K de una mezcla hidrógeno-aire a presión atmosférica en función de la temperatura.

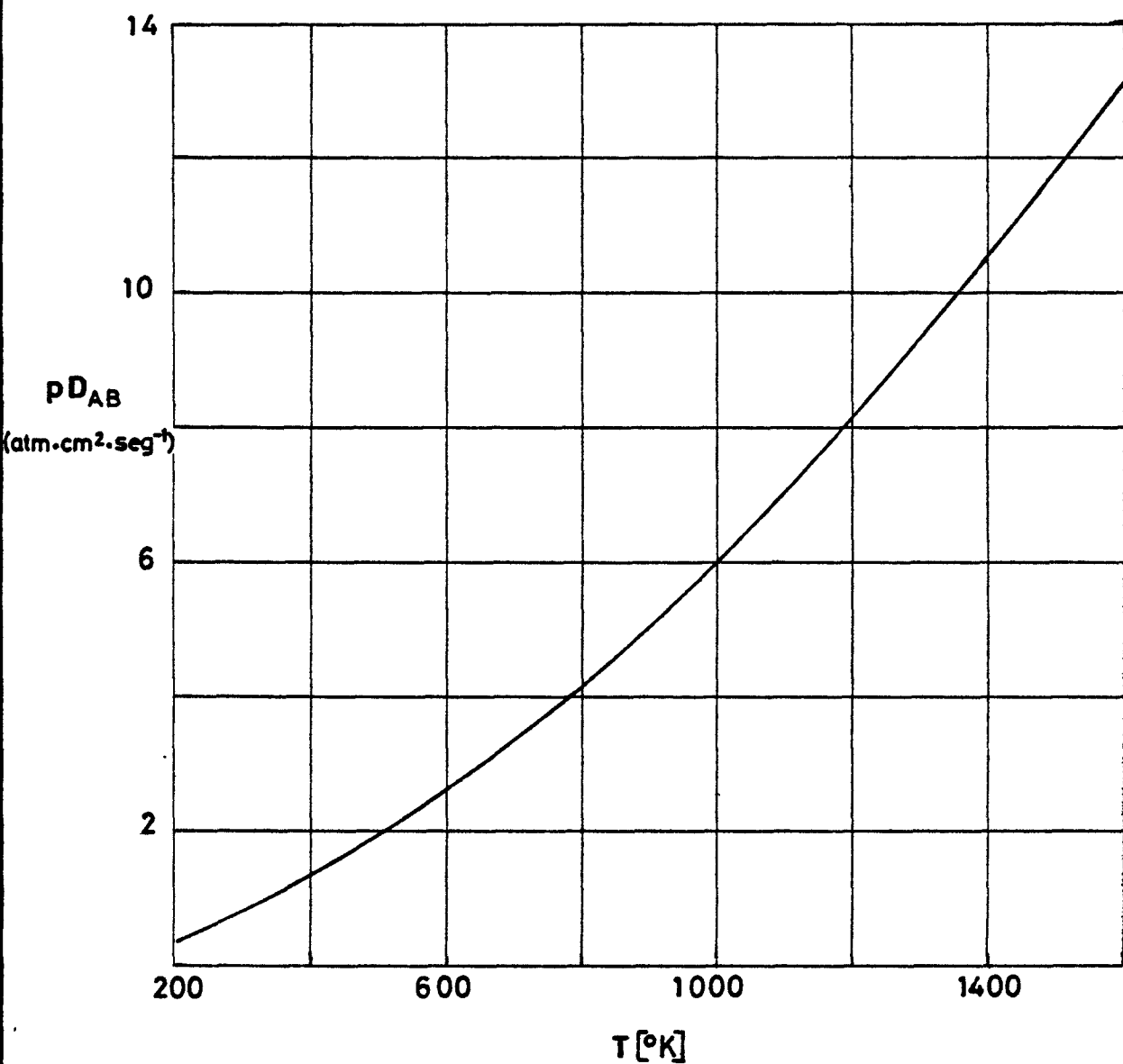


Fig. 5.6. Coeficiente de difusión D_{AB} en una mezcla binaria de hidrógeno y aire en función de la temperatura.

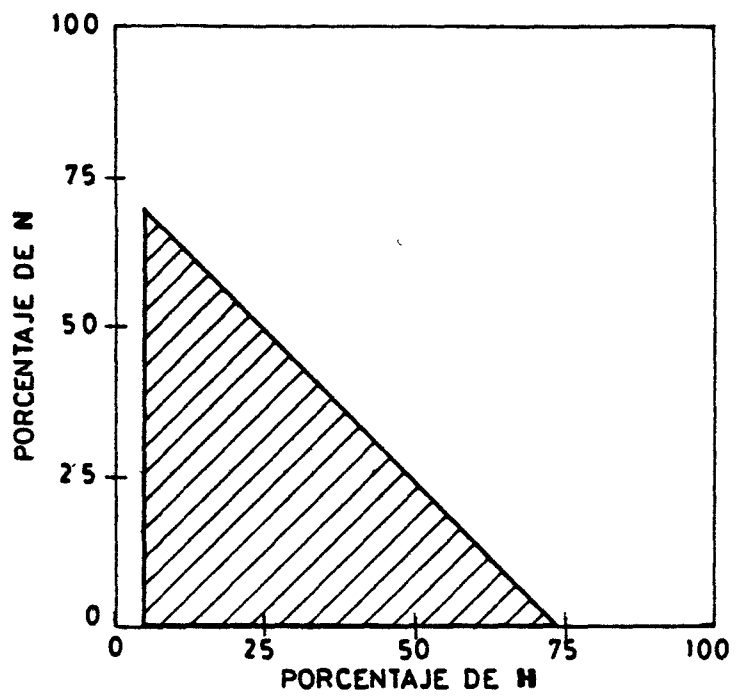


Fig. 5.7. Límites de inflamabilidad de una mezcla hidrógeno-oxígeno-nitrógeno.

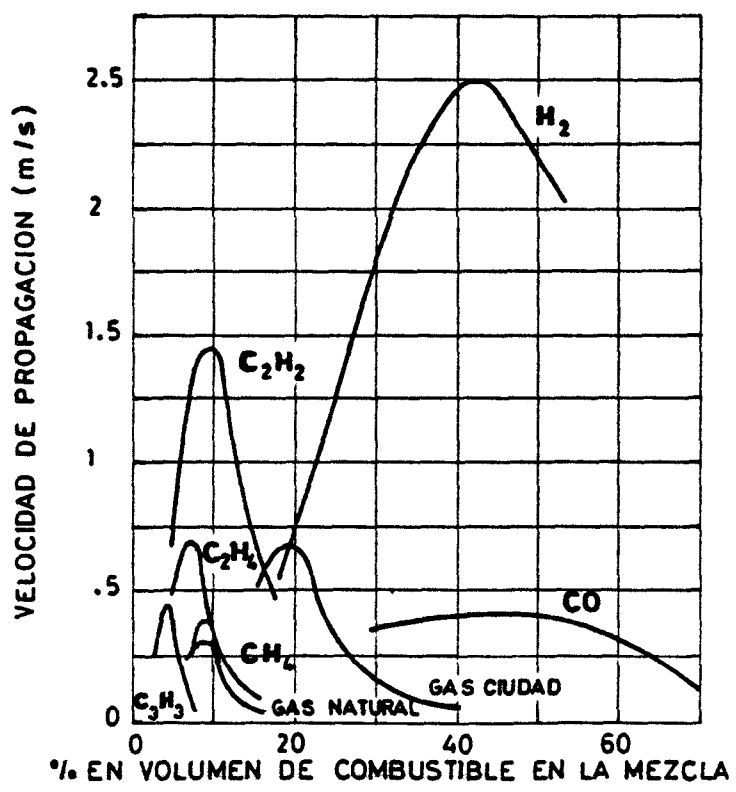


Fig. 5.8. Velocidad de propagación laminar de varios combustibles gaseosos en función de la temperatura.

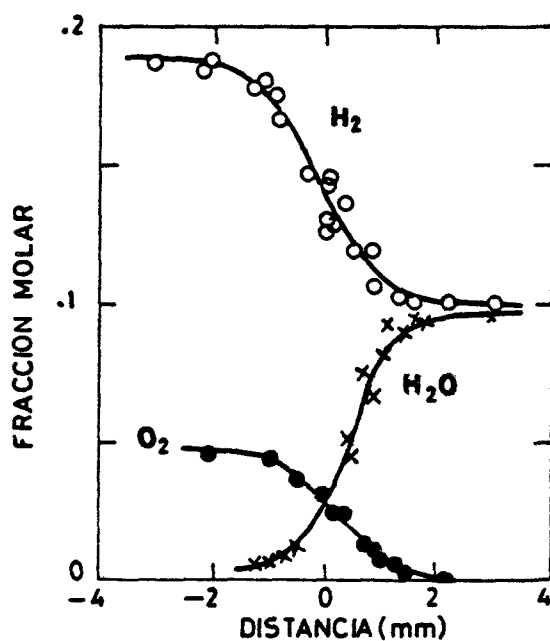
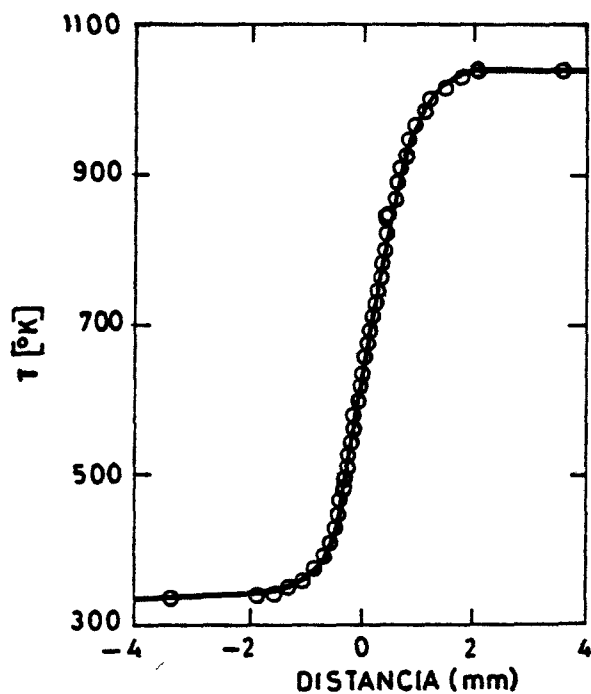


Fig. 5.9. Perfiles de temperatura y concentración en una llama laminar premezclada con composición inicial 4.6% de oxígeno, 18.83% de hidrógeno y 76.56% de nitrógeno.

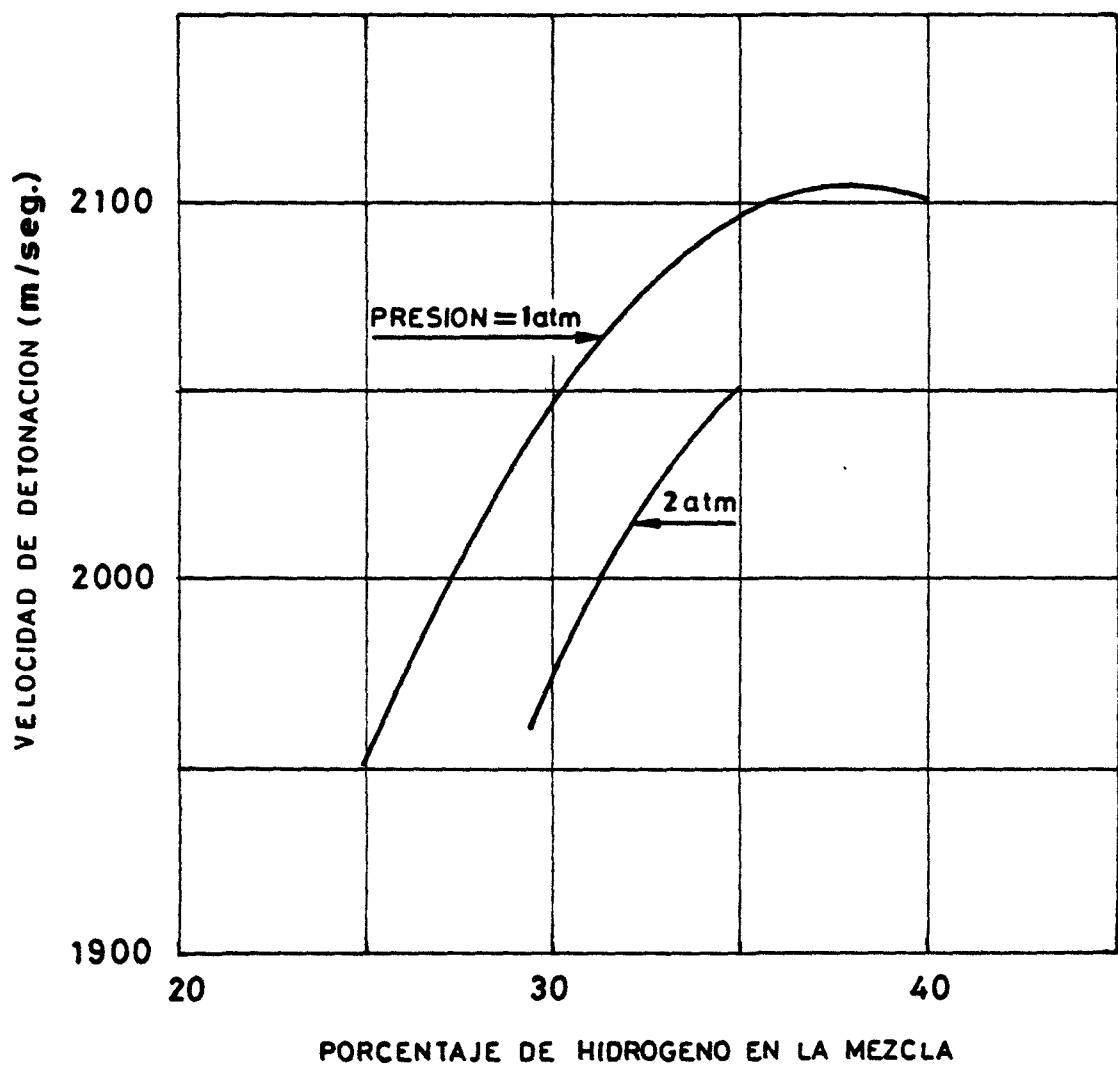


Fig. 5.10. Velocidad de detonación en mezclas hidrógeno-aire como función de la concentración de hidrógeno.

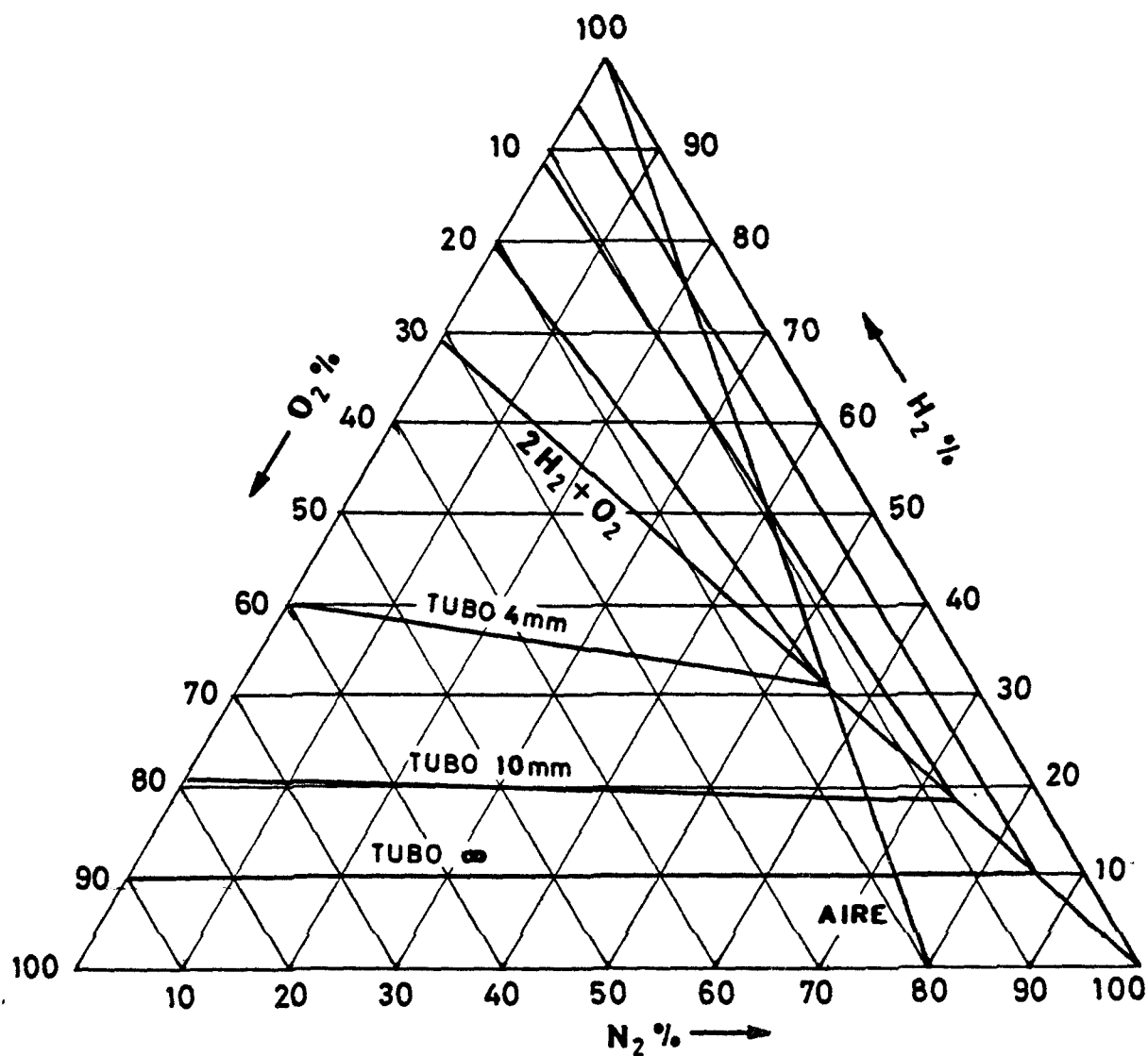


Fig. 5.11. Límites de detonación de una mezcla de hidrógeno-oxígeno-nitrógeno a una atmósfera. Los valores para diámetro de tubo infinito obtenidos por extrapolación.

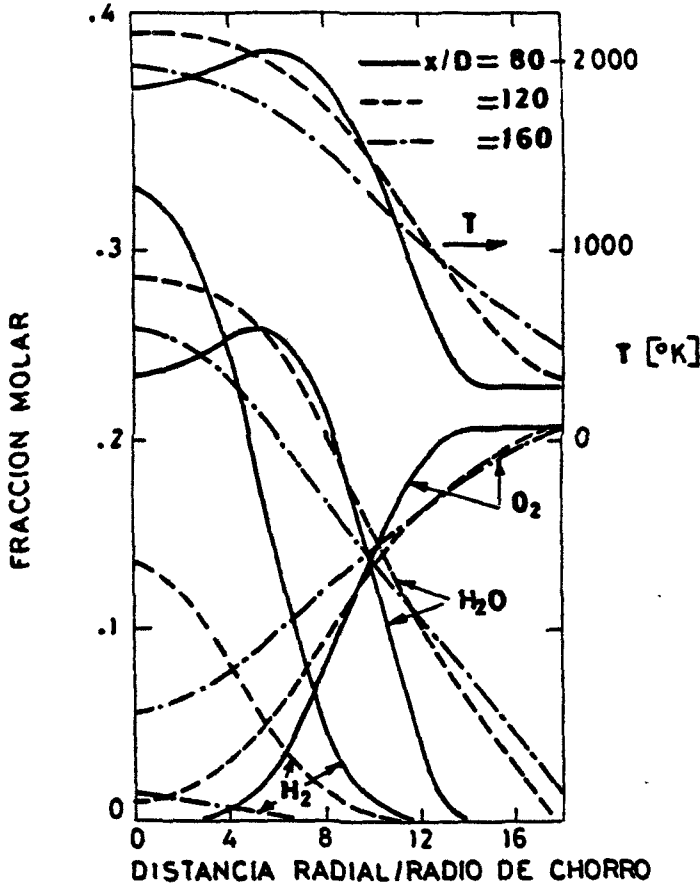


Fig. 5.12. Perfiles de composición y temperaturas radiales en una llama de difusión de hidrógeno y aire producida por un chorro con una relación de velocidades del chorro a la corriente exterior de 10. Los resultados se presentan para varias distancias a lo largo del eje.

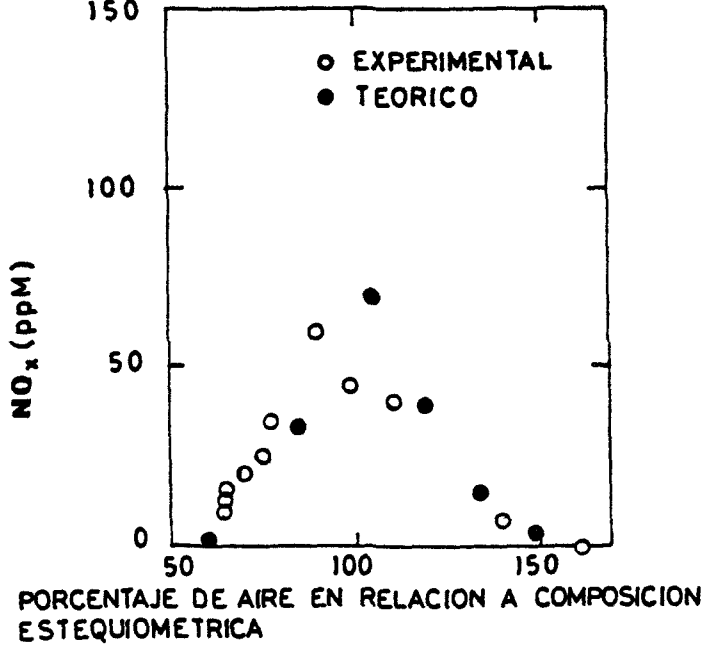


Fig. 5.13. Resultados teóricos y experimentales de la concentración de óxidos de nitrógeno (en partes por millón) para el caso de un reactor bien agitado.

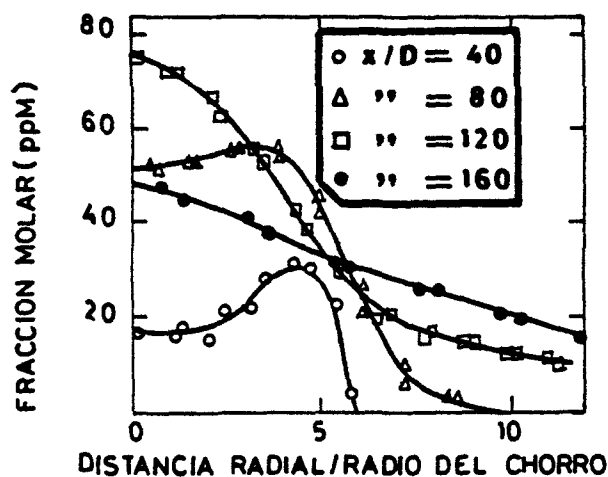


Fig. 5.14. Perfiles radiales de la concentración de óxidos de nitrógeno en una llama de difusión de hidrógeno y aire producida por un chorro con una relación de velocidades del chorro a la corriente exterior de 10. Los resultados se presentan para varias distancias a lo largo del eje.

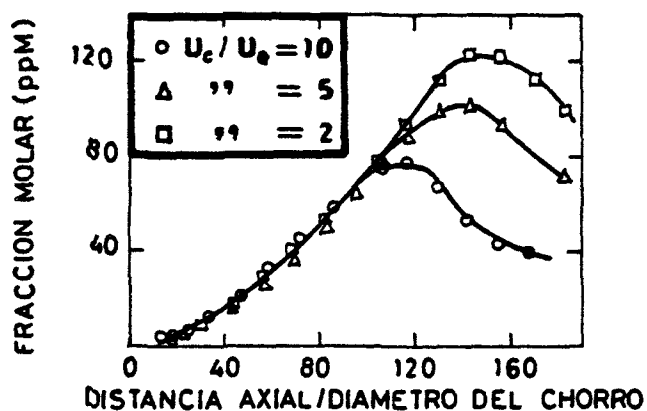


Fig. 5.15. Concentración de óxidos de nitrógeno a lo largo del eje del chorro en una llama de difusión de un chorro descargando en aire para distintos valores de la relación de velocidad del chorro a velocidad de la corriente exterior U_c/U_e .

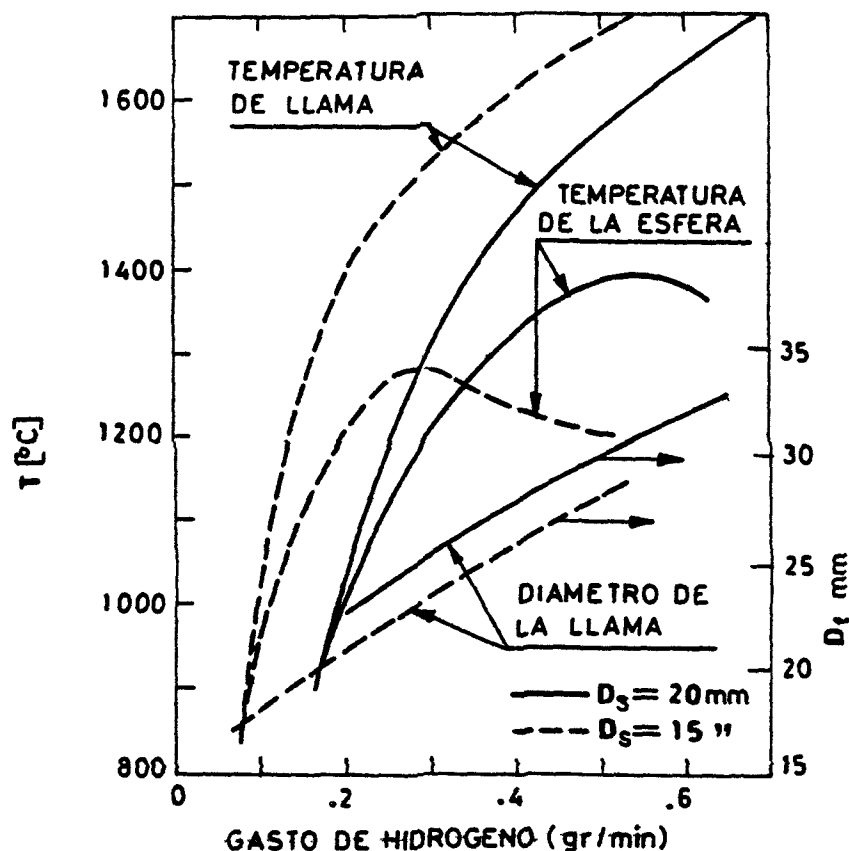


Fig. 5.16. Temperatura y diámetro de la llama resultante de inyectar hidrógeno a través de una esfera porosa rodeada de aire, como función del gasto de hidrógeno. Se presentan resultados para dos diámetros de esfera D_s .

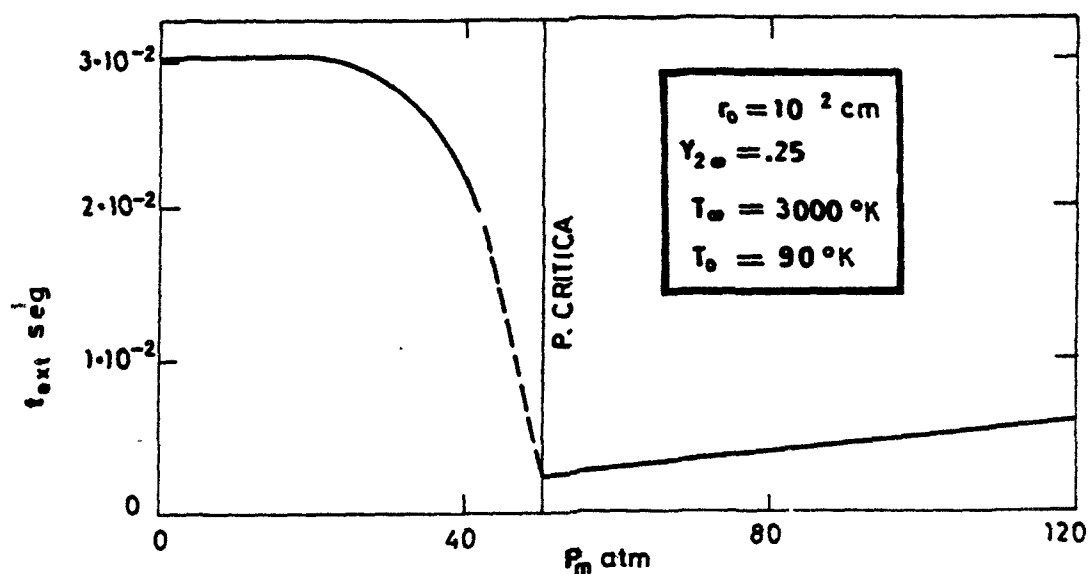


Fig. 5.17. Tiempo de combustión de gotas de oxígeno en una atmósfera de hidrógeno, tanto para el caso subcrítico como para el supercrítico.

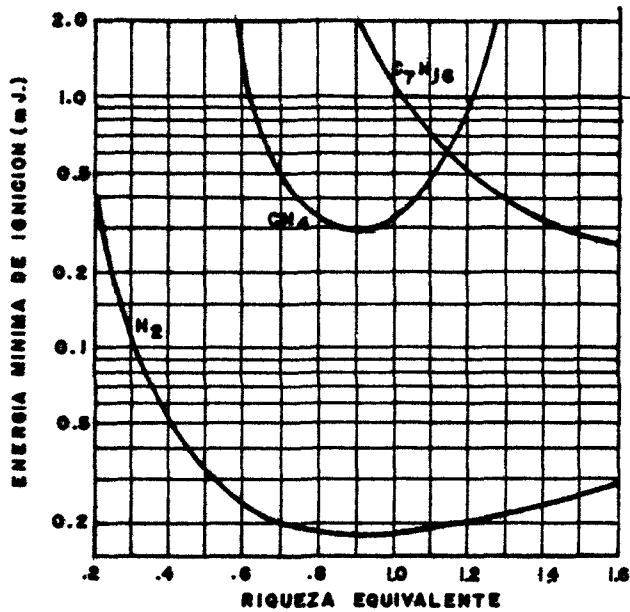


Fig. 5.18. Energía mínima de ignición por chispa de diversas mezclas combustible-aire, en función de la riqueza equivalente.

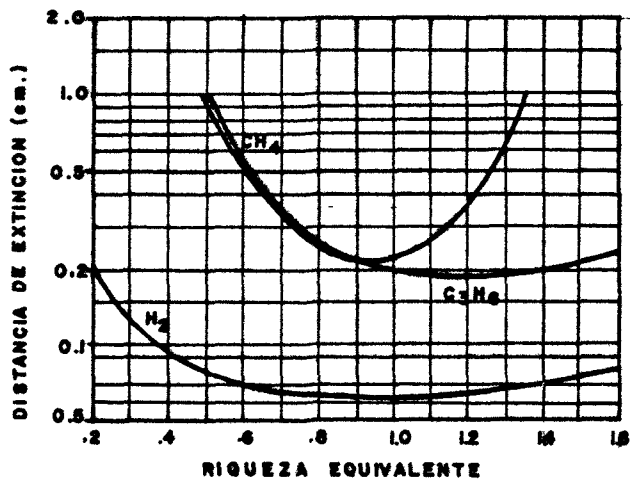


Fig. 5.19. Distancia de extinción de llama de diversas mezclas combustible-aire, en función de la riqueza equivalente.

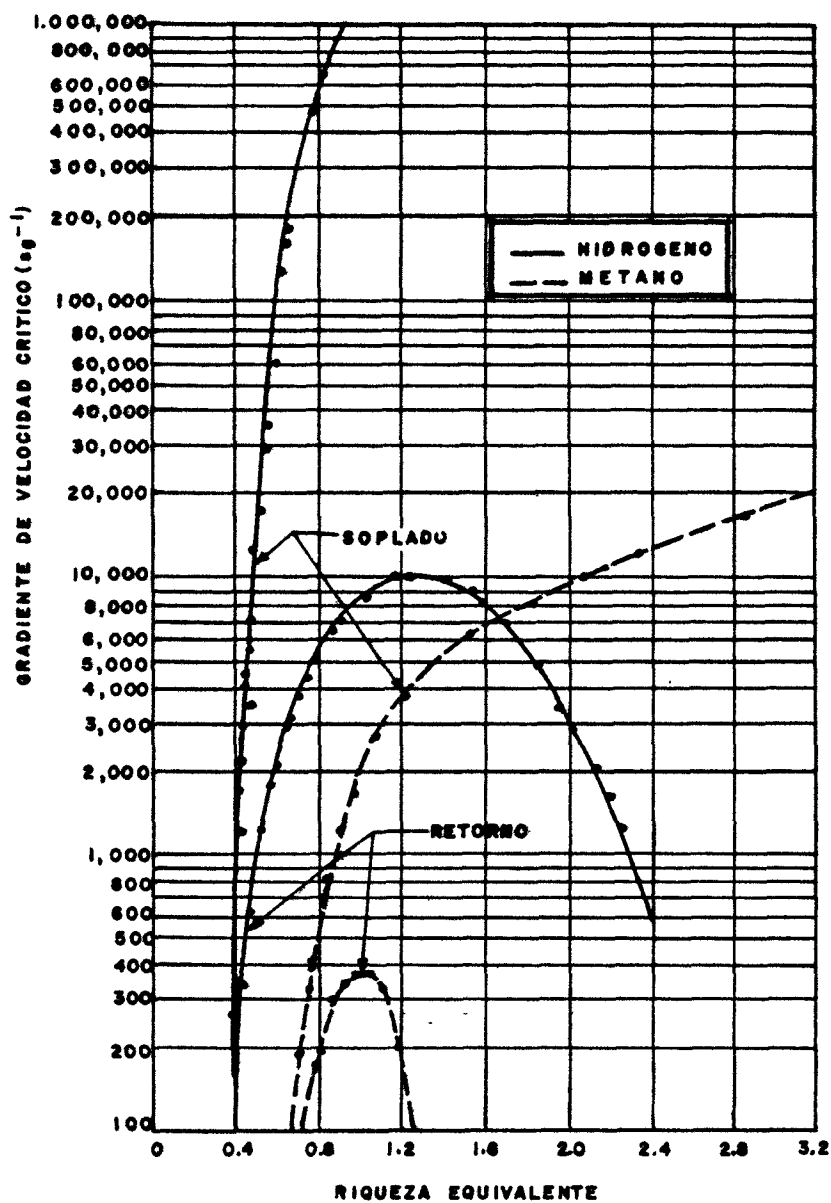


Fig. 5.20. Diagrama de límites de estabilidad de llama de mezclas hidrógeno-aire y metano-aire, en función de la riqueza equivalente.

REFERENCIAS

- (1) JANAF International Thermochemical Tables. National Bureau of Standards, 1971.
- (2) Lewis, B. y Von Elbe, G. "Combustion, Flames and Explosions of Gases". Academic Press, Inc., New York, 1961
- (3) Momtchiloff, I.N., Taback, E.D. y Buswell, R.F. "Kinetics in Hydrogen Air Flow Systems, I. Calculation of Ignition Delays for Hypersonic Ramjets", 9th Symposium International on Combustion, p. 220-230 Academic Press, 1963.
- (4) Bascombe, K.N., "Hydrogen-Atom Concentrations in Hydrogen/Oxygen Flames", 10th Symposium International on Combustion, p. 55-63, The Combustion Institute, 1965.
- (5) Day, M.J., Thompson, K. y Dixon-Lewis, G., "Some Reactions of Hydroperoxyl and Hydroxyl Radicals at High Temperature", 14th Symposium International on Combustion, p. 47-58, The Combustion Institute 1973.
- (6) Gardiner, W.C. Jr., Mallard, W.G., McFarland, M., Morinaga, K., Owen, J.H., Rawlins, W.T., Takeyama, T. y Walker, B.F., "Elementary Reaction Rates from Post-Induction-Period Profiles in Shock-Initiated Combustion", 14th. Symposium International on Combustion, p. 61-75, The Combustion Institute, 1973.

- (7) Steinberg, M. y Kaskan, W.E., "Ignition of Combustible Mixtures behind Shock Waves", 5th Symposium International on Combustion, p. 664 - 671, Reinhold, 1955.
- (8) Voevodsky, V.V. y Soloukhin, R.I., "On the Mechanism and Explosions Limits of Hydrogen - Oxygen Chain Self-Ignition in Shock Waves", 10th Symposium International on Combustion, p. 279 - 283, The Combustion Institute, 1965.
- (9) Belles, F.E. y Lauver, M.R., "Effects of Concentrations and of Vibrational Relaxation on the Induction Period of the $H_2 - O_2$ Reaction" 10th Symposium International on Combustion. p. 285 - 293, the Combustion Institute, 1965.
- (10) White, D.R. y Moore, G.E., "Structure of Gaseous Detonation. IV Induction Zone Studies in $H_2 - O_2$ and $CO - O_2$ Mixtures", 10th Symposium International on Combustion, p. 785 - 795, The Combustion Institute, 1965.
- (11) Meyer, J.W. y Oppenheim, A.K., "On the Shock-Induced Ignition of Explosive Gases", 13th Symposium International on Combustion, p. 1153 - 1163, the Combustion Institute, 1971.
- (12) Hamilton, C.W. y Schott, G.L., "Post-Induction Kinetics in Shock-Initiated $H_2 - O_2$ Reactions", 11th Symposium International on Combustion, p. 635 - 643, The Combustion Institute, 1967.

- (13) Brokaw, R.S., "Analytic Solutions to the Ignition Kinetics of the Hydrogen - Oxygen Reaction", 10th Symposium International on Combustion, p. 269 - 277, The Combustion Institute, 1965.
- (14) Bascombe, K.N., "Calculations of Ignition Delays in the Hydrogen - Air Systems", Comb. and Flame, 11, 2-10, 1967.
- (15) Da Riva, I. y Urrutia, J.L., "Ignition Delay in Diffusive Supersonic Combustion", AIAA J., 6, 2095 - 2101, 1968.
- (16) Liñán, A. y Urrutia, J.L., "Análisis de la Reacción Hidrógeno - Aire mediante Métodos de Perturbaciones Singulares", Ingeniería Aeronáutica y Astronáutica, 108, 1 - 11, 1969.
- (17) Spalding, D.B., "Some Fundamentals of Combustion", Butterworths Scientific Publications, London, 1955.
- (18) Bird, R.B., Stewart, W.E. y Lightfoot, E.N., "Transport Phenomena", John Wiley & Sons, New York, 1960.
- (19) Egerton, A.C., "Limits of Inflammability", 4th Symposium International on Combustion, p. 4 - 13, Williams & Wilkins, 1953.
- (20) Gordon, A.S. y Williams, F.A., "Near - Limit Downward Propagation of Hydrogen and Methane Flames in Oxygen Nitrogen Mixtures", presentado en el "Fall Meeting of the Western States Section of the Combustion Institute", WS S-CI 76-51, 1976.
- (21) Williams, F.A., "Combustion Theory", Addison - Wesley, Reading, 1965.

- (22) Bush, W.B. y Fendell, F.E., "Asymptotic Analysis of Laminar Flame Propagation for General Lewis Numbers", Comb. Sci. & Tech., I, 421 - 428, 1970.
- (23) Williams, F.A., "A Review of Some Theoretical Considerations of Turbulent Flame Structure", aún no publicado.
- (24) Salvi, G., "La Combustione", Tamburini, Milán, 1968.
- (25) Dixon-Lewis, G. y Williams, A., "Some Observations on the Structure of a Slow Burning Flame Supported by the Reaction between Hydrogen and Oxygen at Atmospheric Pressure", 9th Symposium International on Combustion, p. 576 - 584, Academic Press, 1963.
- (26) Libby, P.A. y Williams, F.A., "Turbulent Flows Involving Chemical Reactions", Annual Review of Fluid Mechanics, p. 351 - 376, Palo Alto, 1976.
- (27) Williams, F.A., "An Approach to Turbulent Flame Theory", Journal of Fluid Mechanics, 40, 401 - 421, 1970.
- (28) Zeldovich, Y.B., "Theory of Combustion and Detonation of Gases", Techn. Rept. Nº F - TS - 1226 - 1A, Wright Patterson Air Force Base, Dayton, 1949.
- (29) Von Neumann, J., "Theory of Detonation Waves", Prog. Rept. Nº 238 O.S.R.D. Rept. Nº 549, 1942.
- (30) Döring, W. y Burkhardt, G., "Contribution to the Theory of Detonation", Tech. Rept. Nº F - TS - 1227 - 1A, Wright - Patterson Air Force

Base, Dayton, 1949.

- (31) Takeno, T., Uno, T. y Kotani, Y., "An Experimental Study on Shock Induced Combustion of Hydrogen", presentado en el 6th International Colloquium on Gasdynamics of Explosions and Reactive Systems, Stockholm, 1977.
- (32) Fay, J.A., "Two-Dimensional Gaseous Detonation: Velocity Deficit" *Physics of Fluids*, 2, 283 - 289, 1959.
- (33) Bollinger, L.E., "Experimental Detonation Velocities and Induction Distances in Hydrogen - Air Mixtures", *AIAA J.*, 2, 131 - 133, 1964.
- (34) Oppenheim, A.K., "Gasdynamics Analysis of the Development of Gaseous Detonation and its Hydraulic Analogy", 4th Symposium International on Combustion, p. 471 - 480, Williams & Wilkins, Baltimore, 1953.
- (35) Laderman, A.J., Urtiew, P.A. y Oppenheim, A.K., "On the Generation of a Shock Wave by Flame in an Explosive Gas", 9th Symposium International on Combustion, p. 265 - 273, Academic Press, 1965.
- (36) Nolan, M.E., "A Simple Model for the Detonation Limits of Gas Mixtures", *Comb. Sci. & Techn.*, 7, 57 - 63, 1973.
- (37) Burke, S.P. y Schumann, T.E.W., "Diffusion Flames", *Ind. Eng. Chem.* 20, 998 - 1006, 1928.
- (38) Williams, F.A., "Theory of Combustion in Laminar Flows", *Annual Review of Fluid Mechanics*, p. 171 - 188, Palo Alto, 1971.

- (39) Sánchez Tarifa, C., Pérez del Notario, P., García Moreno, F., "Combustion of Liquid Monopropellants and Bipropellants in Droplets", 8th Symposium International on Combustion, p. 1035 - 1053, William & Wilkins, 1961.
- (40) Sánchez Tarifa, C., "On the Influence of Chemical Kinetics on the Combustion of Fuel Droplets", Congr. Intern. Mech. Combust., A. Busk, Copenhagenⁿ, 1962.
- (41) Sánchez Tarifa, C. y Pérez del Notario, P., "Some Fundamental Problems on the Combustion of liquid Oxidizers in Hydrogen", XVII International Astronautics Federation Congress, Madrid, 1968.
- (42) Liñán, A., "On the Internal Structure of Laminar Diffusion Flames" AFOSR TN 62 - 24, 1961.
- (43) Liñán, A., "On the Structure of Laminar Diffusion Flames", T.R. FM 63 - 2, INTA, 1963.
- (44) Fendell, F.E., Chem. Eng. Sci., 22, 1829 - 1837, 1967.
- (45) Kirkby, L.L. y Schmitz, R.A., "An Analytical Study of the Stability of a Laminar Diffusion Flame", Comb. & Flame, 10, 205 - 220, 1966.
- (46) Hawthorne, W.R., Weddell, D.S. y Hottel, H.C., "Mixing and Combustion in Turbulent Gas Jets", Third Symposium on Combustion, Flame and Explosions Phenomena, p. 266 - 288, Williams and Wilkins, 1949
- (47) Toor, H.L., "Mass Transfer in Dilute Turbulent and Nonturbulent Systems with Rapid Irreversible Reactions and Equal Diffisivities",

A.I. Ch. E.J., 8, 70, 1962.

- (48) Bush, W.B. y Fendell, F.E., "On Diffusion Flames in Turbulent Shear Flows", *Acta Astronautica*, 1, 645, 1974.
- (49) Bush, W.B. y Fendell, F.E., "On Diffusion Flames in Turbulent Shear Flows - the Two - Step Symmetrical Chain Reaction", *Comb. Sci. & Tech.* 11, 35 - 48, 1975.
- (50) Bilger, R.W. y Kent, J.H., "Concentration Fluctuations in Turbulent Jet Diffusion Flames", *Comb. Sci. & Techn.*, 9, 25 - 29, 1974.
- (51) Brzustowski, T.A., "A New Criterion for the Length of a Gaseous Turbulent Diffusion Flame", *Comb. Sci. & Tech.*, 6, 313 - 319, 1973.
- (52) Brzustowski, T.A., Gollahalli, S.R. y Sullivan, H.F., "The Turbulent Hydrogen Diffusion Flame in a Cross - Wind", *Comb. Sci. & Tech.*, 11, 29 - 33, 1975.
- (53) Vranos, A., Faucher, J.E. y Curtis, W.E., "Turbulent Mass Transport and Rates of Reaction in a Confined Hydrogen - Air Diffusion Flame" 12th Symposium International on Combustion, p. 1051 - 1057, The Combustion Institute, 1969.
- (54) Kent, J.H. y Bilger, R.W., "Turbulent Diffusion Flames", 14th Symposium International on Combustion, p. 615 - 624, The Combustion Institute, 1973.
- (55) Lavoie, G.A. y Schlader, A.F., "A scaling Study of NO Formation in Turbulent Diffusion Flames of Hydrogen Burning in Air", *Comb. Sci.*

& Techn., 8, 215 - 224, 1974.

- (56) Marthe, A.G., Mukunda, H.S. y Jain, V.K., "Some Studies on Hydrogen Oxygen Diffusion Flame", Comb. Sci. & Tech., 15, 49 - 64, 1977.
- (57) Engleman, V.S., Bartok, W., Longwell, J.P., y Edelman, R.B., "Experimental and Theoretical Studies of NO_x Formation in a Jet-Stirred Combustor", 14th. Symposium International on Combustion, p.755-764, The Combustion Institute, 1973.
- (58) Bowman, C.T., "Investigation of Nitric Oxide Formation Kinetics in Combustion Processes: The Hydrogen - Oxygen - Nitrogen Reaction", Comb. Sci. & Tech., 3, 37 - 45, 1971.
- (59) Newhall, H.K. y Shahed, S.M., "Kinetics of Nitric Oxide Formation in High-Pressure Flames", 13th Symposium International on Combustion, p. 381 - 388, The Combustion Institute, 1971.
- (60) Kent, J.H., "Turbulent Jet Diffusion ^Flames", Tesis Doctoral, Universidad de Sydney, 1972.
- (61) Sánchez Tarifa, C., et al., "Problemas de Contaminación Atmosférica en la Combustión de Hidrocarburos", Programa de Investigación de la Fundación Juan March, 1974.
- (62) Sánchez Tarifa, C., Sanmartín, J.R. y Fraga, E., "On the Formation of Nitrogen Oxides in the Combustion Processes of Hydrogen in Air" 9th World Energy Conference, 1975.

- (63) Sánchez Tarifa, C., Fraga, E. y Crespo, A., "Hydrogen as a Fuel: Some Aspects of its Combustion Processes", presentado en la 10th World Energy Conference, Estambul, 1977.
- (64) Sánchez Tarifa, C. y Pérez del Notario, P., "A Theoretical Investigation on the Combustion of Liquid Bipropellant Droplets", AFOSR TN - 59 - 975, 1960.
- (65) Sánchez Tarifa, C., Pérez del Notario, P. y García Moreno, F., "Combustion of Bromine and Nitric Acid Droplets in a Hydrogen Atmosphere", AFOSR TN - 62 - 25, 1961
- (66) Pérez del Notario, P. y Sánchez Tarifa, C., "On the Structure of Premixed and Diffusion Laminar Spherico-Symmetrical Flames", 9th Symposium International on Combustion, p. 65 - 71, Academic Press, 1963.
- (67) Sánchez Tarifa, C., "Hybrid Combustion and Flame Structures", AFOSR 61 - 70, Final Report, 1966.
- (68) Liñán, A. y Crespo, A., "An Asymptotic Analysis of Unsteady Diffusion Flames for Large Activation Energies", Comb. Sci. & Tech., 14, 95 - 117, 1976.
- (69) Da Riva, I., Liñán, A. y Fraga, E., "Some Results in Supersonic Combustion", 4th. International Congress in the Aeronautical Sciences, 1964.

- (70) Liñán, A., Urrutia, J.L. y Fraga, E., "On Diffusive Supersonic Combustion", Aerospace Proceedings, 2, 1966.
- (71) Da Riva, I., "The Internal Structure of Hydrogen - Air Diffusion Flames", Astronautica Acta, 12, 284 - 293, 1966.
- (72) Da Riva, I., Liñán, A. y Urrutia, J.L., "Diffusion Flames and Supersonic Combustion", AFOSR 66 - 41, Final Report, 1967.
- (73) Sánchez Tarifa, C., Crespo, A. y Fraga, E., "A Theoretical Model for the Combustion of Droplets in Supercritical Conditions and Gas Pockets", Astronautica Acta, 17, 685 - 692, 1972.
- (74) Sánchez Tarifa, C. y Crespo, A., "Droplet Combustion at High Pressures with Unsteady Effects", AFOSR GRANT F 61052 - 64 - C - 0035, Final Report, 1973.
- (75) Crespo, A. y Liñán., "Unsteady Effects in Droplet Evaporation and Combustion", Comb. Sci. & Tech., 11, 9 - 18, 1975.
- (76) Von Elbe, G., "The Problem of Ignition", 4th. Symposium International Combustion, p. 13 - 20, Williams & Wilkins, 1953.
- (77) Hord, J., "Is Hydrogen Safe", NBS Technical Note 690, U.S. Department of Commerce National Bureau of Standards, 1976.
- (78) Tennekes, H. y Lumley, J.L., "A First Course in Turbulence", MIT Press, Cambridge, 1972.

- (79) Reynolds, A.J., "Turbulent Flows in Engineering", John Wiley & Sons London, 1974.
- (80) Baulch, D.L., Drysdale, D.D. y Horne, D.G., "An Assessment of Rate Data for High Temperature Systems", 14th. Symposium International on Combustion. p. 107 - 117, The Combustion Institute, 1973.
- (81) Bowman, B.R., Pratt, D.T. y Crowe, C.T., "Effects of Turbulent Mixing and Chemical Kinetics in Nitric Oxide Production in a Jet - Stirred Reactor", 14th. Symposium International on Combustion, p. 819 - 829, The Combustion Institute, 1973.
- (82) Kondratiev, V.N. y Azatyan, V.V., " HO_2 Radicals in Combustion Reactions", 14th. Symposium International on Combustion, p. 37 - 44, The Combustion Institute, 1973.
- (83) Craig, R.A. y Pritchard, H.O., " Nitric Oxide Production in the Presence of Flowing and Combusting H_2 - air Mixtures", presentado en Spring Meeting of the Central States Section of the Combustion Institute, Bartlesville, 1972.
- (84) Hanson, R.K., Flower, W.L. y Kruger, C.H., "Determination of the Rate Constant for the Reaction $\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{N} + \text{O}_2$ ". Comb. Sci. & Tech., 9, 79 - 86, 1974.
- (85) Sulzmann, K.G.P., Leibowitz, L. y Penner, S.S., "Shock - Tube Studies on Mixtures of NO , CO and Ar ". 13th. Symposium International on Combustion, p. 137 - 145, The Combustion Institute, 1971.

- (86) Bracco, F.V., "Nitric Oxide Formation in Droplet Diffusion Flames" 14th. Symposium International on Combustion, p. 831-841, The Combustion Institute, 1973.
- (87) Cooke, D.F. y Williams, A., "Shock - Tube Studies of the Ignition and Combustion of Ethane and Slightly Rich Methane Mixtures with Oxygen", 13th. Symposium International on Combustion, p. 757-765 The Combustion Institute, 1971.
- (88) Flower, W.L., Hanson, R.K. y Kruger, C.H., "Experimental Study of Nitric Oxide Decomposition by Reaction with Hydrogen", Comb. Sci. & Tech., 15, 115-128, 1977.

CAPITULO 6
=====

U T I L I Z A C I O N D E H I D R O G E N O
=====

6. UTILIZACION DE HIDROGENO

6.1. INTRODUCCION

El hidrógeno que actualmente se consume en España, se emplea para fines no energéticos en refinerías, industrias químicas y para formación de atmósferas reductoras en industrias metalúrgicas y del vidrio. Este consumo alcanzó la cifra de $239.7 \times 10^6 \text{ m}^3$ en 1975 (no se incluye el consumo en procesos sintéticos, usualmente autoconsumo), previéndose un aumento del 3 al 4% anual⁽⁴⁵⁾. La producción nacional, basada casi sin excepción en métodos electrolíticos, cubre estas necesidades.

En este capítulo se trata de estudiar la viabilidad técnico-económica de utilización del hidrógeno como combustible, es decir, con fines energéticos.

En la figura 6.1., se muestra el diagrama de flujos energéticos de la economía española en 1975⁽³²⁾, previéndose para 1985 un consumo de energía primaria de 162.8 Mtec. (millones de toneladas equivalentes de carbón), suponiendo un aumento del P.N.B. del 5% anual. Su distribución por fuentes se muestra en la figura 6.2.

En lo que sigue se realizará, en primer lugar, un estudio técnico sobre diversos equipos que pueden funcionar con hidrógeno como combustible sintético, como motores de combustión interna, quemadores, etc. A continuación se procederá al estudio sobre utilización de hidrógeno en

el sector doméstico, del transporte, industrial y eléctrico; incluyéndose una primera parte en la que se analiza la estructura energética actual de cada sector y sus previsiones (esto proporciona información sobre el mercado potencial del hidrógeno en diversas áreas) y una segunda parte sobre la viabilidad técnico-económica de utilización del hidrógeno en estos sectores.

6.2. EQUIPOS QUE UTILIZAN HIDROGENO

6.2.1. Motores alternativos

Evolución y estado actual.

La idea de utilizar hidrógeno como combustible, en motores alternativos, se produjo en los primeros momentos de desarrollo de este tipo de motores. El Hidrógeno ha sido siempre un combustible atractivo, porque sus mezclas tienen un amplio margen entre límites de inflamabilidad, fácil ignición y alta velocidad de propagación de la llama. Además el único contaminante presente en sus productos de combustión con aire, son los óxidos de Nitrógeno. Por otra parte, el poder calorífico del hidrógeno es superior al de cualquier otro combustible y la posibilidad de utilización en fase gaseosa, elimina problemas tales como atomización, evaporación durante el arranque y calentamiento, distribución no uniforme de combustible a los cilindros y variaciones indeseables de la relación aire-combustible en operaciones transitorias.

El primer investigador que se conoce en este campo fué el Reverendo W. Cecil en 1820. El interés en el hidrógeno, revivió en la década de 1920, ante la posibilidad de aumentar la carga de pago de los dirigibles, utilizando como combustible, el hidrógeno, que se evacuaba durante el vuelo. Investigadores destacados fueron Ricardo⁽¹⁾ y Burs-tall⁽²⁾, quienes establecieron que el hidrógeno podía ser usado con éxito como combustible de motores, pero que presentaba una gran tendencia a la preignición y como consecuencia al retorno de llama al carburador.

Un activo programa sobre motores de hidrógeno fué efectuado por Erren, primero en Alemania y posteriormente en Inglaterra. Erren plasmó muchas ideas importantes en forma de patentes. Entre otras, consideró la posibilidad de la inyección de hidrógeno, remarcando que esto podría resolver los problemas de preignición y retorno de llama al carburador.

Resultados detallados sobre motores de hidrógeno con inyección directa de combustible en el cilindro fueron publicados por Ochmicken⁽³⁾ en 1942. Este investigador no observó auto ó preignición a pesar de utilizar una relación de compresión tan alta como 15.4.

Más trabajos sobre motores de hidrógeno con mezcla carburada han sido realizados por K.O.King⁽⁴⁻⁶⁾ y sus colaboradores. Ellos demostraron que podían conseguirse relaciones de compresión de hasta 14 con mezcla estequiométrica y sin preignición, retorno de llama o detonación, siempre que se mantuviera el cilindro escrupulosamente limpio. Se encontró que la preignición era originada por superficies calientes en la

cámara de combustión y especialmente por partículas de materia incandescentes, que procedían de residuos del aceite de lubricación o de altas concentraciones de polvo en el aire de admisión. A mayores relaciones de compresión se producía la preignición con mezclas estequiométricas, pero para riquezas equivalentes inferiores a 0.5 se alcanzaron relaciones de compresión de 20.

Recientemente se está dedicando un intenso esfuerzo a la investigación de los motores de hidrógeno, tanto por sus características de bajo índice de contaminación, como por el uso potencial del hidrógeno como combustible sintético. Como prueba se conocen alrededor de 45 transformaciones de motores de gasolina para su operación con hidrógeno, desarrolladas entre 1970-1975⁽⁷⁾.

El problema esencial en la operación y desarrollo del motor de hidrógeno, radica en la preignición y como consecuencia retorno de llama al carburador. Entre las investigaciones y desarrollos actuales sobre este problema, cabe mencionar los trabajos de Swain and Adt⁽⁸⁾, quienes evitaron el retorno de llama introduciendo el hidrógeno a través de un orificio situado en el asiento de la válvula de admisión. Finegold⁽⁹⁾ utilizó la técnica de recirculación de los gases de escape. Finegold y Van Vorst⁽¹⁰⁾ emplearon mezclas de riqueza equivalente inferiores a 0.6, obteniendo rendimientos entre el 25% y el 100% superiores al del motor de gasolina. Murray y Schoppell⁽¹¹⁾ que fueron los primeros en medir los niveles de NO en los gases de escape de un motor de hidrógeno de inyección directa. Finalmente Billings y Lynch⁽¹²⁾ convirtieron varios vehículos para operar con hidrógeno, tratando nuevas e importantes ideas

como la inyección de agua, cuyo desarrollo posterior ha sido efectuado por WOOLEY y HENRIKSEN⁽¹³⁾, demostrando que con este método es factible operar un motor con riqueza estequiométrica y una relación de compresión de 12 a 1 sin preignición y con una reducción considerable en la emisión de óxidos de Nitrógeno.

Estudio comparativo entre el motor de Hidrógeno y los motores de gasolina.

En general, los principios en los que se basa el funcionamiento del motor de hidrógeno, son los mismos que para los motores que operan con hidrocarburos. En lo que sigue se analizarán las causas que originan una operación diferente de los motores de hidrógeno. Estas diferencias derivan de propiedades del hidrógeno, tales como alta velocidad de propagación de llama, amplio margen entre límites de inflamabilidad, baja energía de ignición, baja distancia de extinción de llama y bajo calor de reacción por unidad de volumen.

El efecto más notorio que se deriva de la alta velocidad de propagación de la llama es el retorno de llama al carburador (Véase Figura 6.3.), Esta tendencia se refuerza debido a la baja energía de ignición de las mezclas hidrógeno-aire (Figura 5.18)y la menor distancia de extinción de llama (Figura 5.19), comparadas con las mezclas de varios hidrocarburos con el aire.

Como se ha dicho, el retorno de llama puede eliminarse si se mantiene el cilindro escrupulosamente limpio. King estableció este hecho demostrando que la introducción de partículas de polvo con la mezcla,

provocaba la preignición. Este método no puede considerarse práctico, pero en cambio cabe considerar todo tipo de medidas que reduzcan la velocidad de propagación de la llama y provoquen un aumento de la energía de ignición y de la distancia de extinción de llama. Entre tales medidas, contrastadas por la experimentación, se encuentran el funcionamiento con mezclas pobres, recirculación de gases de escape e inyección de agua. Naturalmente, el problema puede resolverse en conjunto mediante la inyección directa del hidrógeno en el cilindro, a expensas de un mayor coste originado por el equipo de inyección.

La inyección directa al cilindro es altamente prometedora, pero la inyección en el colector, cerca de la válvula de admisión, puede ser aceptable. Este último método requeriría menores presiones de inyección y podría conseguirse con equipos más simples y en consecuencia de menor costo. Otra interesante posibilidad, es la técnica de inducción de Swain y Adt ya mencionada anteriormente.

El amplio margen entre límites de inflamabilidad de las mezclas hidrógeno-aire, posibilita el uso de mezclas muy pobres. Los ensayos efectuados fijan un límite práctico para la riqueza equivalente de 0.35, en lo que para motores de gasolina la riqueza práctica mínima es alrededor de 0.85.

La operación del motor con mezclas pobres es muy atractiva porque, como es sabido, origina un aumento del rendimiento térmico a relación de compresión constante. Además hay que tener en cuenta que al disminuir la riqueza, aumenta el valor de la relación de compresión a la

que se presenta la detonación. Esto se traduce en la posibilidad de aumentar la relación de compresión del motor y en consecuencia el rendimiento térmico (Ver figura 6.4 y 6.5). Por otra parte, existe la posibilidad de controlar la potencia variando el flujo de combustible, sin necesidad de restringir la entrada de aire. Esto que se conoce con el nombre de "regulación cualitativa", tiene la ventaja de evitar las pérdidas de presión de la mezcla en el colector de admisión, disminuyendo el trabajo de bombeo. Este factor tiene gran importancia a pequeñas cargas ó en ralenti, condiciones muy frecuentes de operación en la mayor parte de los motores. La regulación cualitativa no es satisfactoria para motores para motores de gasolina a causa del alto límite inferior de inflamabilidad. Estos hechos explican los resultados experimentales obtenidos por Finegold y Van Vorst⁽¹⁰⁾ con un motor carburado, funcionando por una parte con gasolina y por otra con mezclas pobres hidrógeno-aire (riqueza equivalente inferior a 0.6 y regulación cualitativa). Con el motor de hidrógeno se apreciaban aumentos del rendimiento del orden del 50% con respecto al de gasolina (Figura 6.6 a).

En lo que a detonación se refiere, gran parte de los estudios de investigación se han realizado con motores de hidrógeno. Esto es debido a que la combustión de mezclas hidrógeno-aire es bien conocida. Numerosas investigaciones, han demostrado que el origen de la detonación es la misma tanto en motores de gasolina como en motores de hidrógeno. La detonación es originada por auto-ignición de la mezcla final, después que esta mezcla final ha sido comprimida, como resultado de la combustión en la primera parte de la mezcla. Es por esto que la detonación puede ser evi-

tada, hasta cierto límite, retrasando el encendido. Teniendo en cuenta que la mayor velocidad de propagación de la llama, permite disminuir en mayor grado el avance de encendido de los motores de hidrógeno, se deduce que los límites de relación de compresión, por detonación, del motor de hidrógeno son superiores a los del motor de gasolina. En los motores de hidrógeno por tanto la relación de compresión está limitada principalmente por la aparición de preignición. Si la preignición puede ser evitada, es posible utilizar relaciones de compresión mucho más altas que en los motores de gasolina, y que son comparables a las utilizadas en motores Diesel.

Es sabido que los combustibles que presentan una baja tendencia a la detonación son generalmente poco apropiados para motores de ignición por compresión. En efecto, la ignición por compresión del hidrógeno es difícil de conseguir, debido a su alto tiempo de retardo. No obstante, varios estudios⁽¹⁴⁻¹⁶⁾ ponen de manifiesto que con la inyección de pequeñas cantidades de otro combustible, como el gas-oil, es factible la utilización de hidrógeno en este tipo de motores.

En los motores de hidrógeno, de encendido por chispa, se obtiene una ignición óptima con una distancia entre los electrodos de la buja, que oscila entre $1/2$ y $1/3$ de la distancia empleada en los motores de gasolina.

El calor de reacción por unidad de volumen del hidrógeno es bajo; esto origina una reducción en la máxima potencia obtenida en los motores de hidrógeno de mezcla aspirada en comparación con los de gasoli

na. En mezclas estequiométricas de hidrógeno-aire, el volumen ocupado por el hidrógeno representa el 30%, mientras que en el caso de la gasolina, sus vapores ocupan solamente el 2% del volumen de la mezcla. En consecuencia, en un motor de hidrógeno la masa de mezcla introducida en el cilindro es menor. Teniendo en cuenta los poderes caloríficos de ambos combustibles se obtiene una reducción de la potencia máxima, para el motor de hidrógeno, del 20% con respecto al motor de gasolina. De nuevo la inyección directa de hidrógeno es beneficiosa desde este punto de vista⁽¹⁷⁾.

Tanto los estudios teóricos como los experimentales, indican que las emisiones de óxidos de nitrógeno en motores de hidrógeno y de gasolina son similares cuando se opera el motor con mezclas estequiométricas. Es sabido, en cambio, que con mezclas pobres y en consecuencia, menores temperaturas máximas en el cilindro, se reducen eficazmente las emisiones de óxidos de nitrógeno. La utilización de mezclas pobres en el motor de hidrógeno es por tanto atractiva también desde el punto de vista de la contaminación atmosférica. Varios estudios experimentales han confirmado estas previsiones, habiéndose obtenido generalmente concentraciones de NO_x en los gases de escape inferiores a 100 p.p.m., cuando el motor funciona con riqueza equivalente inferior a 0.6⁽¹⁷⁾. (Véase por ejemplo Fig. 6.6 b).

El estudio comparativo de las actuaciones de vehículos con motor de hidrógeno y motor de gasolina se incluye en el estudio de viabilidad de utilización del hidrógeno en el transporte (pág. 6.29).

6.2.2. Aerorreactores y Turbinas de Gas.

El hidrógeno es un combustible muy apropiado para su aplicación en Aerorreactores y Turbinas de Gas, debido a las excelentes propiedades de la combustión de sus mezclas con el aire, ya mencionadas suficientemente en todo lo expuesto. Su aplicación resulta por lo demás muy sencilla por cuanto sólo exige modificar la cámara de combustión, cuyo diseño es menos crítico debido al gran margen de riqueza entre límites de inflamabilidad, alta velocidad de propagación de la llama y alta velocidad de difusión en el aire.

El primer ensayo fué realizado por la Compañía americana Pratt and Whitney Aircraft en 1956⁽¹⁸⁾. Para esto se utilizó un motor J 57 con una cámara de combustión tubular, diseñada para operar con hidrógeno con una longitud del orden de la cuarta parte de la del motor original. La inyección de hidrógeno se efectuaba axialmente a través de un simple tubo. Entre los resultados más importantes cabe destacar un rendimiento de cámara del 99%, funcionamiento estable del motor con incrementos de temperatura de cámara inferiores a 110°C, así como un aumento de la vida de la misma. El funcionamiento estable del motor a bajo régimen se debe a la buena combustión de mezclas pobres. Por otra parte cabe esperar que las temperaturas de trabajo de la estructura de la cámara, sean inferiores a las que se alcanzan cuando se opera con combustibles convencionales, debido a los menores coeficientes de emisión por radiación de los productos de la combustión de hidrógeno en aire. Esto explica el aumento de la vida de la cámara.

Un turborreactor con postcombustión para vuelo supersónico a grandes alturas, con modificaciones básicas, también desarrollado por Pratt and Whitney en 1958, se muestra en el esquema de la figura 6.7. El hidrógeno se gasifica en un cambiador de calor situado en la corriente de gases que proceden de la cámara de combustión y el trabajo de la turbina, que acciona el compresor, se extrae de la expansión de este flujo de hidrógeno gaseoso, en lugar de obtenerse de la expansión de los gases producto de combustión como en el motor convencional. Después de la turbina el hidrógeno es inyectado en la cámara. Esta modificación permite aumentar la temperatura de fin de combustión y con esto se consigue un incremento del impulso específico.

Desde 1955 a 1960 se realizaron varios trabajos de investigación en la NASA - Lewis Research Center⁽¹⁹⁻²¹⁾, que culminaron con la modificación e instalación de uno de los motores J 65, del avión B 57, para operar con hidrógeno. El funcionamiento del motor de hidrógeno fue excelente, tanto en las operaciones de tierra, como durante el vuelo a una velocidad de crucero de 0.72 Mach⁽²²⁾. Aunque no se realizaron medidas en vuelo, los ensayos efectuados en banco demostraron que el consumo específico del motor J 65, para hidrógeno, era aproximadamente 2.7 veces inferior al obtenido con el combustible convencional (J P.4), lo que está de acuerdo con la relación de calores específicos de ambos combustibles.

La influencia del poder calorífico sobre el consumo específico, ó en su variable inversa: el impulso específico referido al gasto de combustible, es importante porque afecta fundamentalmente al peso de des

pegue del avión y al radio de acción. En la figura 6.8 se presentan datos típicos comparativos del impulso específico, en función de la velocidad de crucero, para varios tipos de motores funcionando con hidrógeno ó con el combustible convencional (J.P). En esta figura, se aprecia que el estatorreactor, tanto de combustión subsónica como de combustión supersónica "Scramjet", es más eficiente que el turborreactor para números de Mach de vuelo superiores a 3.5. Por otra parte, la elevada temperatura total de una corriente de aire hipersónica excluye el uso de la misma para la refrigeración del motor, por lo que la relativa simplicidad del estatorreactor alivia este problema, al eliminar las turbomáquinas, reduciendo así la superficie interior mojada. El conducto básico del motor puede refrigerarse haciendo circular el combustible por las paredes internas del mismo, antes de su inyección en la cámara de combustión. El hidrógeno presenta una gran ventaja en esta aplicación, dado que su capacidad refrigerante es aproximadamente 35 veces superior a la del J.P. En la figura 6.9, se estima el flujo de hidrógeno requerido para la refrigeración del motor, comparado con el consumo del mismo en la combustión⁽²³⁾. Hasta velocidades de vuelo inferiores a Mach 11, existe la posibilidad de utilizar el hidrógeno para refrigerar la estructura del avión.

Varios estudios experimentales sobre estatorreactores de hidrógeno, han sido realizados y se están realizando por NASA, para propulsar el avión experimental X 15, diseñado para velocidades de vuelo entre 3y 8 Mach⁽²³⁾.

El único contaminante emitido por los motores de Hidrógeno, son los óxidos de Nitrógeno. Medidas efectuadas con una cámara convencio

nal, con hidrógeno como combustible, muestra que el índice de emisión de NO_x es tres veces superior al que se obtiene con J.P.⁽²⁴⁾. Aún en este caso, la emisión de NO_x en Kg/hr. de un avión con motores de hidrógeno, sería inferior en un 30% a la que se produciría con J.P. Debe tenerse en cuenta que, para una determinada emisión, el peso de hidrógeno necesario es del orden de la cuarta parte del peso de J.P., a causa del mencionado efecto del poder calorífico del combustible.

Por otra parte, como es sabido, las cámaras de combustión de los Aerorreactores y Turbinas de Gas, funcionan con relaciones aire-combustible, en peso, del orden de 60 a 1, por limitación de la temperatura de entrada en la turbina. En estas condiciones, las mezclas aire-hidrócarburo no son inflamables, por lo que se hace necesario dividir el flujo de aire en flujo primario y secundario. El combustible es inyectado en la zona primaria, donde la riqueza media es próxima a la estequiométrica, de forma que se alcanzan temperaturas del orden de 2500°K. La disminución de temperatura de estos gases hasta la temperatura máxima de entrada en turbina se logra en el posterior proceso de mezcla con el flujo secundario. Teniendo en cuenta que las velocidades de formación de los óxidos de Nitrógeno aumentan en forma considerable con la temperatura, inevitablemente estos se formarán en la zona primaria, resultando enormemente difícil su reducción posterior debido al fenómeno de congelación de las reacciones.

La utilización de hidrógeno como combustible permitiría un funcionamiento de la zona primaria con mezclas pobres y en consecuencia con temperaturas inferiores a las actuales. Aún más, podría ser diseñada

sin zona secundaria con lo que las temperaturas máximas de los gases serían próximas a las de entrada en turbina, esto es del orden de 1500°K . Si a esto se añade la posibilidad de disminuir el tiempo de residencia de los gases, de acuerdo con los resultados experimentales, es de esperar que la emisión de óxidos de nitrógeno en los motores de Hidrógeno sea reducida en gran medida⁽²⁵⁾.

El estudio comparativo de las actuaciones del avión equipado con motores de hidrógeno o de J.P., se incluyen en el estudio de viabilidad del hidrógeno en el transporte (Pág. 6.30).

6.2.3. Quemadores.

Quemadores de llama.

El hidrógeno en estado gaseoso puede ser usado como combustible en todas las aplicaciones de combustión que utilizan actualmente gas natural o cualquier hidrocarburo gaseoso.

Hay esencialmente dos tipos de quemadores de llama ampliamente utilizados, los quemadores de llama de premezcla y los quemadores de llama de difusión con alimentación forzada de aire. Los primeros son utilizados tanto en uso doméstico, cocinas y calentadores, como en uso industrial; mientras que los segundos se utilizan principalmente en la industria⁽²⁶⁾.

Los quemadores de llama de difusión, con alimentación forzada de aire, son básicamente similares a las cámaras de combustión de las turbinas de gas. Estos pueden ser desarrollados sin grandes dificultades técnicas a partir de los quemadores convencionales, que utilizan hidrocarburos gaseosos, con las ventajas inherentes a la utilización de hidrógeno.

En esta sección se analizarán las características de combustión del hidrógeno que afectan al funcionamiento y diseño de quemadores de llama de premezcla comparados con los de gas natural existentes, cuyas características son relativamente más próximas.

El quemador de llama de premezcla es en esencia un mechero - Bunsen. En este caso, un chorro de combustible gaseoso descarga por un tubo venturi a un tubo de mezcla, donde se produce un arrastre de aire de la atmósfera y su mezcla con el combustible. La mezcla así formada se quemaba abajo en un orificio u orificios de salida dispuestos en el extremo del tubo de mezcla.

Las actuaciones satisfactorias del quemador dependen de la estabilidad de la llama. Como se ha señalado en el capítulo 5, para caudales de mezcla superiores a un caudal crítico, se produce el "soplado de llama", esto es, la llama se escapa del quemador y se extingue. Si por el contrario el caudal es inferior a otro valor crítico la llama penetra en el quemador, esto es el "retorno de llama". Ambos valores críticos del caudal, dependen del tipo de combustible, riqueza y temperatura de la mezcla^(26 - 27).

Las características de combustión del hidrógeno que afectan al funcionamiento del quemador, comparadas con las del gas natural, ó metano, son las siguientes ⁽²⁹⁾:

- a) El hidrógeno arde en el aire con una llama no luminosa, - casi invisible.
- b) La temperatura de combustión adiabática de la mezcla estequiométrica hidrógeno - aire es superior a la del metano - aire (2318°K y 2148°K respectivamente, Cap. 5).
- c) La distancia de extinción de la llama es menor para el hidrógeno que para el metano, figura 5.19
- d) La energía mínima de ignición es menor para el hidrógeno que para el metano, figura 5.18
- e) El hidrógeno presenta un mayor margen de estabilidad de la llama que el metano, figura 5.20

Todas estas características deben de ser tenidas en cuenta en el diseño del quemador.

Por otra parte, para producir la misma cantidad de calor, el volumen necesario de hidrógeno es alrededor de tres veces superior al de metano. Pero si se tiene en cuenta que la velocidad de paso de hidrógeno a través de un orificio (gasto volumétrico por unidad de área) es aproximadamente tres veces superior a la del metano, para la misma presión de alimentación, se concluye que los orificios del chorro actuales apenas si necesitan modificación alguna.

Aunque el hidrógeno presenta un margen de estabilidad más am-

plio, es más propenso que el metano al retorno de llama por lo que los orificios del quemador deben ser menores..

La ignición se consigue muy fácilmente, pero en cambio su elevada temperatura de combustión puede originar un excesivo calentamiento del quemador, esto probablemente exigirá la selección de otros materiales mas apropiados.

Quemadores catalíticos.

Los quemadores catalíticos presentan muchas ventajas sobre los convencionales en su aplicación a usos domésticos, cocina y calefacción por estufas, razón por la cual son objeto de muchas investigaciones. La utilización de hidrocarburos gaseosos en quemadores catalíticos, como por ejemplo el gas natural, requiere una llama piloto o un precalentamiento eléctrico para iniciar la combustión. El uso del hidrógeno, sin embargo, elimina la necesidad del sistema de ignición y permite un diseño del quemador más simple y económico.

Básicamente el quemador catalítico (fig. 6.10) está constituido por una placa cerámica porosa, cuya superficie interna se recubre con un catalizador. Al ser alimentada la placa con mezclas combustibles hidrógeno-aire, se produce la combustión en los poros de la placa a baja temperatura y sin presencia de llama. La estructura de la placa se calienta en el proceso de combustión, pudiéndose controlar tanto su temperatura, como la de los gases con el ajuste del gasto de mezcla reactante. Estas

placas pueden ser operadas a temperaturas tan bajas como $150^{\circ} - 250^{\circ}\text{C}$. El material de la placa porosa, en aplicaciones de baja temperatura, como cocina, puede ser de mullita y en aplicaciones de mayor temperatura, como estufas, de carburo de silicio. El catalizador es de platino o paladio, pero pueden encontrarse otros materiales más baratos.

La temperatura de operación de este tipo de quemadores es siempre inferior a 1750°K , por lo que la formación de los óxidos de Nitrógeno es insignificante.

Otra ventaja importante del quemador catalítico es su seguridad. Un fallo del sistema de ignición, o un descuido en el cierre de la llave de paso en un quemador de gas, puede originar serios riesgos de explosión; mientras que con el quemador catalítico de hidrógeno, solamente se produciría calor ante esta última contingencia.

El "Institute of Gas Technology" y la "American Gas Association", han fabricado varios tipos de quemadores catalíticos de hidrógeno con probado éxito⁽²⁶⁾.

Quemador "Aphodid".

El quemador "aphodid", es un combustor que produce vapor de agua a alta temperatura, a partir de mezclas hidrógeno - oxígeno. Este vapor es utilizado posteriormente en una turbina de vapor, como se muestra en el esquema de la fig. 6.11. La entrada de agua adicional, tiene como

objeto, disminuir la temperatura del vapor a la entrada de la turbina, hasta límites metalúrgicos aceptables. La presión del vapor en este sistema, es independiente de la temperatura del vapor producido en el quemador. Suponiendo una temperatura de entrada en turbina de 1.500°K , valor factible en la tecnología actual con álabes refrigerados, y suponiendo unos valores razonables de los rendimientos mecánicos y eléctricos, se obtendría un rendimiento global del 50%. De hecho, la Compañía General Electric Corporation, prevé rendimientos del 60% con este sistema, pero con temperaturas de entrada en turbina superiores y álabes refrigerados con hidrógeno⁽³⁰⁾.

Las turbinas de vapor actuales, que utilizan combustibles fósiles, trabajan con una temperatura de entrada en turbina inferior a 860°K . El rendimiento de este tipo de plantas es del orden del 40%, no previéndose aumentos importantes del mismo en lo sucesivo.

El quemador "aphodid" aplicado a plantas de potencia, como las descritas, realiza la función de la caldera convencional. La principal ventaja es su menor tamaño. Estudios realizados por "Rockwell International"⁽³¹⁾ indican que el tamaño de este quemador sería del orden de 500 veces inferior a la caldera convencional.

Las emisiones de contaminantes en plantas de potencia, que utilizasen el quemador "aphodid", serían inexistentes.

Este quemador, se encuentra en fase experimental, pero parece que no existen serios problemas para su desarrollo y acoplamiento a turbinas de vapor.

6.2.4. Células de combustible

Las células de combustible, transforman directamente la energía química en energía eléctrica, sin necesidad de utilizar motor alguno en una etapa intermedia. Difieren de las baterías, en que la energía química puede ser suministrada continuamente y por tanto su funcionamiento puede ser continuo, mientras que una batería tiene un suministro químico limitado que ocasiona el agotamiento de la misma.

La célula más simple está alimentada con flujos separados de oxígeno e hidrógeno. El aire también puede ser utilizado como oxidante, pero esto complica la construcción de la célula, y puede reducir la vida de la misma.

La salida eléctrica de la célula es corriente continua, dependiendo la diferencia de potencial entre los electrodos de la intensidad. Las células actuales de $H_2 - O_2$, se proyectan para una densidad de corriente entre 40 y 155 $\frac{\text{amperios}}{m^2}$ de superficie de electrodo y con una diferencia de tensión de 0.8 volt. Las potencias obtenidas oscilan entre 50 y 2.500 watts. y la vida de la célula alcanza hasta 3000 horas.

El mayor éxito de la aplicación de las células de combustible ha sido su uso en los vehículos espaciales de los proyectos Gemini y Apolo.

Las principales ventajas de las células de combustible son un elevado rendimiento, ausencia de partes móviles y funcionamiento sin ruido. Con la tecnología actual, se alcanzan rendimientos de 60%.

Sus inconvenientes son un coste elevado y escasez del material de los electrodos (niquel, paladio, platino y otros materiales preciosos). Por otra parte, en aplicaciones en las que se requiere corriente alterna, la necesidad de un convertidor aumenta el coste y disminuye el rendimiento.

Se considera que es necesario un fuerte desarrollo en la tecnología de los electrodos y catalizadores, así como una disminución del coste, para que estas células sean consideradas seriamente para uso general en el sector comercial, residencial o industrial.

6.2.5. Otros equipos

Los motores cohete que utilizan hidrógeno-oxígeno, han tenido un éxito espectacular en los últimos años y su tecnología está muy desarrollada. No obstante su contribución al consumo energético de un país es insignificante.

En los últimos años, la generación eléctrica en plantas magnetohidrodinámicas, ha sido objeto de gran interés por las previsiones de su elevado rendimiento. Pero los problemas que aparecen con los materiales y las bajas densidades magnéticas conseguidas, eliminan la posibilidad de su aplicación en un futuro próximo.

6.3. VIABILIDAD DE UTILIZACION DEL HIDROGENO EN DIVERSOS SECTORES

6.3.1. Sector doméstico y comercial

Demanda energética actual y previsiones.

Los usos domésticos de energía son los que se efectúan en las viviendas, y el área comercial comprende los recursos energéticos utilizados en los servicios comerciales, pero no en la fabricación de productos ó elaboración de alimentos.

Del consumo energético total nacional, que en 1975 fué de 88.5 Mtec (Millones de toneladas equivalentes de carbón), el 6.3% corresponde a usos domésticos y el 4.1 a usos comerciales, por lo que este sector representa un consumo del 10.4% del total, equivalente a 9.20 Mtec.*

Las previsiones para 1987 indican un consumo total nacional de 179.3 Mtec. correspondiendo el 7.2% a usos domésticos y el 4.9% a usos comerciales.

La distribución de la demanda por fuentes en el sector, durante el año 1975, se muestra en la figura 6.12. Hay que mencionar que los datos correspondientes a 1976, no están suficientemente elaborados.

* Todos los datos referentes al consumo energético nacional, distribución por fuentes, estructura de los sectores y las previsiones han sido elaborados a partir de los datos de la Ref. 32 y de otros datos proporcionados por el Centro de Estudios de la Energía.

Viabilidad de utilización de hidrógeno

La demanda energética en el sector doméstico y comercial puede ser satisfecha por el hidrógeno como combustible. Además de la electricidad para el alumbrado, el uso de la energía en este sector comprende los procesos de acondicionamiento, producción de agua caliente sanitaria y cocina. Esto puede realizarse mediante alguno de los siguientes equipos alimentados por hidrógeno: quemadores de llama de difusión, quemadores de premezcla, quemadores catalíticos y células de combustible. El desarrollo de estos equipos no ha alcanzado todavía un estado práctico pero sin embargo se ha realizado el suficiente trabajo experimental, como se ha escrito, para asegurar la viabilidad del uso del hidrógeno en los mismos.

El quemador catalítico es probablemente el equipo más prometedor en el área de calefacción y cocina, siendo un aspecto importante del mismo, la seguridad además de no producir contaminantes. La célula de combustible, podría producir electricidad y en consecuencia abastecimiento en alumbrado y calefacción con elevado rendimiento; sin embargo el estado actual de la tecnología, tanto en España como en el resto del mundo, descartan su uso tanto a corto como medio plazo.

TA Los equipos utilizados en la actualidad, podrían ser transformados para funcionar con hidrógeno cambiando los quemadores, controles y pilotos indicadores. Sin embargo, esta transformación es cuestionable desde un punto de vista práctico y económico. La sustitución directa de cada equipo, por el equivalente de hidrógeno, parece más apropiada.

El coste de los equipos de hidrógeno, utilizables en este sector, se estima que será comparable a los equipos actuales equivalentes que utilizan gas natural (29).

Ante la posibilidad de distribución del hidrógeno en botellas como el butano comercial, se ha efectuado un análisis de almacenamiento del hidrógeno como gas comprimido, en fase líquida y como hidruro. La cantidad de hidrógeno a almacenar, se ha calculado para que el contenido energético de cualquier botella, sea igual al de una botella de butano comercial de 12.5 Kg. de combustible. Los resultados se muestran en la tabla 6.1.

TABLA 6.1 COMPARACION DE SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO

CONTENIDO ENERGETICO = 1.366×10^5 Kcal

COMPONENTE	BUTANO	H ₂ (G) (200 atm.)	H ₂ (L)	HIDRURO METALICO (Mg H ₂)
PESO COMBUSTIBLE (Kg)	12.5	4.758	4.758	62 (Mg H ₂)
<u>ENVASE:</u>				
a) Peso (Kg)	13.7	395	48	8
b) Volumen (l)	26	300	82	72
c) Precio estimado (pts)	850	—	40000-60000	6.500
PESO TOTAL (Kg)	26.2	400	53	70

El almacenamiento en fase gaseosa aparece inviable por razones notoras de peso y volumen. En el caso del hidrógeno líquido, al elevado precio de coste del envase habría que añadir el aumento de coste del

proceso de licuefacción. Para el almacenamiento en forma de hidruros, la principal dificultad estribaría en el aporte de calor necesario para su disociación. En estos dos últimos casos además, se considera que el peso y volumen del envase son lo suficientemente altos como para dificultar el manejo de los mismos.

El sistema nacional de transporte y distribución del hidrógeno, para uso en este sector, es mediante gaseoductos y redes de servicio auxiliares de distribución. El estudio del transporte en gaseoductos, se ha realizado ya en el capítulo 4, y la red de distribución se analiza a continuación.

Por consideraciones fluidodinámicas, se obtiene que para la misma pérdida de presión por unidad de longitud, en una tubería de diámetro constante dado, la velocidad de paso del hidrógeno debe ser del orden de tres veces superior a la del gas natural. Si se tiene en cuenta que el poder calorífico, por unidad de volumen del hidrógeno, es del orden de tres veces inferior al del gas natural, se concluye que el flujo calorífico transportado por una red de servicio de gas natural, sería comparable al que se obtendría en el caso de transporte de hidrógeno, por dicha instalación, para la misma presión de alimentación y pérdida de carga.

En consecuencia, las redes de servicio actuales de gas natural, podrían ser utilizadas para servicio de hidrógeno, salvo problemas de incompatibilidad con los materiales de la red (Véase Capítulo 4)

Por otra parte, el coste de red de servicio de hidrógeno, se estima que es comparable a las existentes de gas natural⁽²⁵⁾.

La seguridad, ó contrariamente el riesgo derivado de la utilización del hidrógeno en los edificios, no sería muy superior al que se deriva del consumo de gas natural (Véase Capítulo 7). Por el contrario, la emisión de contaminantes a la atmósfera sería reducida en gran medida.

En resumen, el uso del hidrógeno en el sector doméstico y comercial, parece factible técnicamente y deseable desde un punto de vista ecológico. La viabilidad económica, depende fundamentalmente del coste de producción del hidrógeno (Cap. 2) y de la inversión de capital en los gaseoductos y plantas de impulsión (Cap. 4).

6.3.2. Sector del transporte

Demanda energética actual y previsiones

El consumo energético en el sector del transporte, durante el año 1975, fué de 15.1 Metc, es decir, el 17% del total, incluyendo conjuntamente el transporte de pasajeros y mercancías. Este consumo se produce casi en su totalidad a base de derivados del petróleo, ya que en 1975 representó el 98% del total, correspondiendo el 2% restante a consumo de energía eléctrica.

TABLA 6.2 - ESTRUCTURA DEL TRANSPORTE

<u>SUBSECTOR</u>	<u>% DEL SECTOR 1975</u>	<u>% DEL SECTOR 1987</u>
CARRETERA	64.22	66.67
AEREO	16.67	14.44
FERROVIARIO	4.41	5.0
MARITIMO	14.70	13.89

La estructura del transporte, tanto en 1975, como las previsiones para 1987, se muestran en la tabla 6.2. Los cambios previsibles en la estructura del sector, como se deduce de los datos presentados, son muy pequeños. Se prevé que para 1987 el consumo energético del sector, será del 18% del total.

El hidrógeno, es considerado como uno de los combustibles sintéticos más prometedores para su utilización en el transporte. En todo lo anteriormente expuesto se han mostrado las posibilidades reales de funcionamiento de los motores de hidrógeno, así como sus ventajas con respecto a los motores convencionales, utilizados en el transporte. Sin embargo, la introducción del hidrógeno, en este sector, depende en gran medida de las posibilidades de almacenamiento del hidrógeno, a bordo del vehículo y de las actuaciones de conjunto del mismo; así como también de la infraestructura básica del sector, como es la red de distribución y servicios. Los problemas y posibilidades que se derivan de estos factores son diferentes y específicos de cada subsector, por lo que serán consideradas aquí independientemente.

a) Transporte por carretera.

Para la automoción se ha considerado el almacenamiento del hidrógeno, a bordo del vehículo, en varias formas: como gas comprimido, líquido criogénico e hidruro metálico; las dos primeras están más desarrolladas. Como gas comprimido el peso es grande y su volumen considerable. En estado líquido se requiere menos peso y volumen, pero aparecen las dificultades derivadas del manejo de líquidos criogénicos y pérdidas por "boil-off", además de las que se producen en el proceso de licuefacción, con el aumento de coste consiguiente.

El almacenamiento en estado líquido se realizaría con un depósito "Dewar". El flujo de "boil-off", en este caso, viene determinado parcialmente por el coste del depósito, y con la tecnología actual, se considera aceptable un flujo de "boil-off" del 1% diario. Esto significa que un vehículo con una autonomía de 400 Km., debería ser utilizado con una media de 4 Km/día para evitar las pérdidas, lo que para la mayor parte de los vehículos no supondría ningún problema. En caso contrario, el hidrógeno procedente del "boil-off" pasaría a través de un catalizador, donde se produciría una reacción catalítica con el aire y de esta forma el gas que se emitiría a la atmósfera sería fundamentalmente vapor de agua⁽³³⁻³⁴⁾.

El desarrollo de hidruros metálicos está en progreso y últimamente se ha demostrado su practicabilidad en un estudio con un prototipo de automóvil equipado con hidruro de hierro-titanio (con una masa total del tanque de 333 Kg. se recorrieron 44 Km., lo que representa un reco-

rrido de 24.8 Km/(Kg)H₂)(35). Es interesante destacar que el aporte de calor necesario para la disociación del hidrógeno se obtiene de los gases de escape y que la recarga se efectúa con hidrógeno en fase gaseosa. Un gran inconveniente de este sistema es el tiempo de recarga. Los estudios realizados con el prototipo, indican un tiempo de recarga total de 1 hora, aunque para una recarga del 80% sólo sería necesario un tiempo de 10 minutos.

Los resultados de un estudio comparativo de los distintos procedimientos de almacenamiento, descritos, se muestran en la tabla 6.3⁽³³⁾

TABLA 6.3 COMPARACION DE SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO

AUTONOMIA DEL VEHICULO: 418 Km.

COMPONENTE	GASOLINA	H. LIQUIDO	H. GASEOSO (Comp.)	HIDRURO METALICO (Mg H ₂)
COMBUSTIBLE				
Peso (Kg)	53.5	13.4	13.4	181 (Mg H ₂)
Vol. (l)	70	190	1000	230
TANQUE				
Peso (Kg)	13.6	184	1361	45.4
Vol. (l)	80	280	1530	250
PESO TOTAL (Kg)	67	195	1374	227

A estos problemas de almacenamiento, habría que añadir los que se derivan de las múltiples estaciones de servicio y su suministro; así como la disminución de seguridad ocasionada en el manejo por personal no especializado.

En consecuencia, la utilización del hidrógeno en el sector del transporte por carretera, requeriría un enorme esfuerzo de desarrollo técnico y una fuerte inversión de capital en una red de servicios y suministro totalmente nueva. Mejores perspectivas ofrece, a largo plazo, el uso de la mayor parte de las instalaciones actuales con un combustible sintético líquido o gas fácilmente licuable, como el metanol, la hidracina ó el amoníaco.

A corto y medio plazo, exigencias de niveles de emisión de contaminantes, así como de consumo de combustible, pueden favorecer el desarrollo de motores con mezclas de hidrógeno-hidrocarburos. Este tema, por su interés, será tratado aparte (Véase 6.4).

b) Transporte aéreo

El peso es un factor primordial del avión y por lo tanto, en el transporte aéreo, sólo cabe considerar el almacenamiento del hidrógeno, a bordo, en forma líquida.

El transporte aéreo se divide en tres grandes categorías: aviación general, comercial y militar. La aviación general comprende pequeños aviones de gran variedad de tipos, usos y condiciones operacionales, que exige una gran flexibilidad en el suministro de combustible.

Es por esto que el uso de hidrógeno líquido, con sus problemas de manejo y suministro debe descartarse para su aplicación en esta categoría. Por otra parte, su contribución energética, dentro del subsector, es muy pequeña.

La utilización del hidrógeno, tanto en aviación comercial, como militar, en cambio, tiene unas excelentes perspectivas y en la actualidad es el único combustible sintético que es estudiado para su aplicación en estas categorías de la aviación⁽³⁶⁻⁴¹⁾.

A causa de la baja densidad del hidrógeno líquido, el volumen de un avión propulsado con un motor de hidrógeno es superior al de un avión propulsado con J.P. Su mayor tamaño y el peso adicional de los tanques criogénicos ocasiona un aumento de la relación peso estructural/peso total, que es superior al de los aviones actuales. Así mismo, la resistencia aumenta con el volumen. Sin embargo, las actuaciones de los motores de hidrógeno compensan sobradamente estas ventajas, resultando en conjunto un aumento relativo considerable del radio de acción del avión que utiliza hidrógeno, con respecto al de J.P., como se muestra en la Figura 6.13.

La influencia de la utilización de hidrógeno en el peso de un avión de vuelo subsónico se muestra en la Figura 6.14 y en el caso del vuelo supersónico en la Figura 6.15⁽²³⁾.

En el vuelo hipersónico, aparecen requerimientos tecnológicos muy avanzados, como estructuras de gran resistencia con la temperatura, sistemas de propulsión doble, etc. El hidrógeno líquido, almacena

do a bordo del avión, ofrece la posibilidad de refrigeración, tanto del motor como de la estructura; por esto es el único combustible que se ha considerado seriamente para esta área de vuelo.

Otra ventaja importante que se deriva de la utilización del hidrógeno es el ruido. Los estudios efectuados, indican una reducción - considerable del ruido producido por los motores de hidrógeno, debido a la menor potencia necesaria en despegue. Se estima que el nivel de ruido producido por el avión, será siempre inferior a los valores permitidos por las normas internacionales existentes^(23,38).

La contaminación atmosférica, queda reducida a la emisión - de óxidos de Nitrógeno, y además el índice de emisión de este contaminante sería inferior al que se produce en los motores actuales, por las razones anteriormente expuestas (6.2.2).

En el aspecto económico, los estudios realizados por la empresa americana Lockheed, muestran una reducción en el precio de un - avión subsónico tipo del 28%; mientras que en el caso de un avión supersónico el precio sería comparable. Por otra parte, se estima que los - costes operacionales directos serían, en cualquier caso, favorables a - la utilización de hidrógeno⁽³⁸⁾.

c) Transporte marítimo y ferroviario.

La utilización de hidrógeno en el transporte marítimo es improbable. La forma actual más idónea de almacenamiento es en fase líquida y esto, como es sabido, conduce a un aumento de volumen del barco, lo

que unido a las pérdidas por "boil-off", produciría una disminución del radio de acción o del volumen de carga⁽²⁹⁾.

Se ha considerado, por otra parte, la posible utilización - del hidrógeno almacenado en fase líquida, para los trenes⁽⁴⁸⁾. En este - caso no existe limitación de volumen y los problemas de manejo no consti- tuyen un grave obstáculo, debido a la centralización de las estaciones - de servicio. Su aplicación parece factible, aunque habrá que contar con la alternativa que representan los trenes eléctricos. De cualquier forma, el consumo energético en este subsector representa actualmente sólo el - 4.5% del total del sector del transporte, correspondiendo un 2% a ener- gía eléctrica y el resto, es decir un 2.5%, a derivados del petróleo.

6.3.3. Sector industrial.

Demanda energética actual y previsiones.

La energía en la industria es utilizada para una gran varie- dad de tareas; en forma eléctrica para procesos electrolíticos, calenta- miento y obtención de potencia. La energía de los combustibles fósiles, se utiliza fundamentalmente para obtención de potencia mecánica, calenta- miento directo y producción de vapor de agua.

La demanda energética del sector en 1975 fué de 30.6 Mtec.- (34.6% del total) y se prevé que en 1987 este sector representará un - consumo del 36% del total. La estructura y previsiones se muestran en -

la tabla 6.4. Como se observa, el mayor consumo energético se efectúa en la industria siderúrgica, aproximadamente el 28% del sector. La distribución de energía por fuentes puede verse en la figura 6.16, siendo de destacar la importante demanda de derivados del petróleo que alcanza el 54.6% del total del sector.

TABLA 6.4 - ESTRUCTURA ENERGETICA DEL SECTOR INDUSTRIAL

<u>INDUSTRIA</u>	<u>Año 1975(% del sector)</u>	<u>1987(% del sector)</u>
QUIMICA	12.81	13.05
PAPEL	5.85	6.11
VIDRIO Y CERA	7.52	8.05
CEMENTO	12.26	13.33
SIDERURGICA	27.58	23.61
ALUMINIO	5.85	7.77
RESTO	23.13	28.08

Viabilidad de utilización de Hidrógeno.

Todas las necesidades energéticas cubiertas con derivados del petróleo y muy especialmente las de gas natural, pueden ser abastecidas con el hidrógeno.

La viabilidad técnica de desarrollo y utilización de quemado

res de hidrógeno, motores alternativos y turbinas de gas de hidrógeno; - así como la posible transformación de los equipos análogos convencionales, para funcionar con hidrógeno, se considera factible y está ya suficientemente tratada.

En el aspecto económico, se estima que el coste de los equipos de hidrógeno será comparable al coste de los equipos convencionales equivalentes.

Los problemas de almacenamiento y suministro de hidrógeno - (Capítulos 3 y 4) no constituyen un serio obstáculo, puesto que los equipos de consumo son estacionarios.

A largo plazo, el desarrollo de las células de combustible - permitiría la utilización de hidrógeno para cubrir las necesidades de - energía eléctrica de este sector.

En consecuencia, si se tiene en cuenta la necesidad de disminuir el consumo español de derivados del petróleo, especialmente importante en este sector (54.6%), y la fuerte reducción del nivel de contaminación ambiental, que se obtendría con la utilización del hidrógeno, se considera que este es además de factible muy conveniente.

6.3.4. Sector eléctrico.

Demanda energética actual y previsiones.

La demanda energética nacional, para la generación de ener-

gía eléctrica, fué de 31.6 Mtec en 1975 lo que representa el 35.7% del - total. Las previsiones indican una demanda de 69.8 Mtec para el año 1985.

Su distribución por fuentes de procedencia y áreas de consumo, se muestra en la tabla 6.5 y diagrama de la figura 6.17 respectivamente.

TABLA 6.5 - DISTRIBUCION DE LA ENERGIA POR FUENTES

<u>FUENTE</u>	<u>AÑO 1975 (%)</u>	<u>AÑO 1985</u>
CARBON	22.79	22.30
GAS NATURAL	0.32	—
DERIV. PETROLEO	39.87	14.51
HIDRAULICA	29.43	20.44
NUCLEAR	7.59	42.75

Es de destacar, el hecho de que la energía procedente del petróleo que en 1975 alcanzó los 12.6 Mtec (40%), sólo será de 10.13 Mtec (14.5 %) en 1987. En cambio, la energía nuclear pasa del 7.6% en 1975, al 43% en 1985, por lo que se prevé que el aumento de la demanda será cubierto fundamentalmente con centrales nucleares.

Viabilidad de utilización de Hidrógeno.

De acuerdo con lo mencionado en el capítulo 1, la forma de utilización de hidrógeno con mejores perspectivas en el sector eléctrico, conduce a una solución autoconsumo. Como es sabido, la rentabilidad de las centrales eléctricas aumenta con el factor de carga. Este factor de carga se puede aumentar si la energía eléctrica producida en exceso, durante las horas de bajo consumo, se emplea en producir hidrógeno por electrolisis y se utiliza luego el hidrógeno para la operación de las plantas de carga pico (usualmente Turbinas de Gas) durante las horas de mayor demanda. Esta solución parece todavía más prometedora en las centrales nucleares, cuya eficacia depende en gran medida del funcionamiento a nivel de potencia constante^(42,43). En el caso de las posibles centrales heliotérmicas sería necesaria una solución de tipo similar, para asegurar el funcionamiento continuo día y noche⁽⁴⁴⁾.

Por otra parte, según indican las previsiones, el aumento de demanda energética, en este sector, será cubierto fundamentalmente con centrales nucleares de nueva construcción. En consecuencia, el mercado potencial del hidrógeno como combustible sintético, para el sector eléctrico, se reduce en todo caso a las centrales térmicas existentes.

Las centrales térmicas actuales pueden ser transformadas para funcionar con hidrógeno, mediante varios procedimientos:

- a) Sustitución de los generadores de vapor de las centrales térmicas con turbinas de vapor, por generadores de vapor que operen con hidrógeno.

- b) Transformación de las cámaras de combustión de las turbinas de gas.
- c) Utilización del quemador "aphodid" con turbinas de vapor.

Puesto que por tratarse de plantas estacionarias los problemas de suministro y almacenamiento no constituyen un gran problema, técnicamente se considera viable la utilización de hidrógeno en las centrales térmicas actuales. Sin embargo, su introducción en este sector depende por una parte de los costes de hidrógeno y por otra de los costes de transformación, no previsibles en el momento actual.

6.4. MEZCLAS HIDROGENO-HIDROCARBUROS.

Los límites de inflamabilidad de las mezclas hidrocarburo-aire aumentan con la adición de hidrógeno en pequeñas proporciones. En la figura 6.18., se muestra la variación del límite inferior de inflamabilidad de las mezclas gasolina-hidrógeno-aire, en función de la fracción másica hidrógeno/gasolina⁽⁴⁶⁾. Este hecho es muy interesante desde el punto de vista de aplicación al motor de gasolina.

Como es sabido, cuando el motor funciona con mezclas pobres se consigue por una parte disminuir el consumo específico, y por otra reducir la emisión de los óxidos de Nitrógeno, lo que constituye un gran aliciente. Además, debido a la pequeña energía de ignición del hidrógeno, cabe esperar una reducción de la oscilación cíclica del motor, en motores policilíndricos, lo que produce a su vez un aumento adicional -

del rendimiento.

Para valorar las posibilidades que ofrecen estas ideas el "Jet Propulsion Laboratory" de Estados Unidos, realizó ensayos comparativos de un vehículo equipado con un motor Chevrolet V 8, funcionando con gasolina por una parte, y por otra con mezclas hidrógeno - gasolina con una fracción másica de 0.17⁽⁴⁶⁾. Los resultados del consumo se muestran en la figura 6.19, pudiendo apreciarse una reducción en el consumo energético del 40% a 90 Km/h. Los resultados sobre niveles de emisión se muestran en la tabla 6.6. Es de notar, que los valores de emisión del motor con mezclas de hidrógeno - gasolina son inferiores a los establecidos por las normas para el CO y HC y ligeramente superiores para los óxidos de nitrógeno.

TABLA 6.6 COMPARACION DE EMISIONES

CICLO CVS 3

<u>VEHICULO</u>	<u>NO_x (gr/milla)</u>	<u>CO (gr/milla)</u>	<u>HC (gr/milla)</u>
CONVENCIONAL	1.8	43.9	2.3
MEZCLA GASOLINA-H ₂	0.5	1.5	2.6

La posibilidad de generar hidrógeno a partir de la gasolina, a bordo del vehículo, sin excesivas complicaciones, refuerza el interés en la utilización de dichas mezclas en motores de gasolina. Existen dos

procedimientos que ya se están ensayando⁽⁴⁷⁾: oxidación térmica parcial y oxidación catalítica parcial.

Básicamente, con ambos sistemas se produce la descomposición térmica de la gasolina en productos más ligeros, entre ellos hidrógeno. El calor necesario para este proceso se obtiene de la combustión parcial que se efectúa en un reactor adiabático, alimentado con mezclas ricas -- gasolina -- aire. En la figura 6.20., se muestra la fracción de hidrógeno de equilibrio, obtenida en la combustión adiabática de mezclas hidrocarburo ($\text{CH}_{1.92}$) -- aire, en función de la riqueza equivalente. Así mismo -- queda reflejada la influencia de la inyección de agua en proporción -- variable. El aumento de la fracción de hidrógeno producido con la adición de agua es pequeño, pero de esta forma se evita la formación de humos que se produce para relaciones aire/combustible inferiores a 5.

La fracción de hidrógeno obtenida en la práctica es inferior a la fracción de equilibrio. La diferencia depende del tiempo de residencia de los gases en la cámara de reacción y de la velocidad de reacción. Es posible aumentar la velocidad de reacción aumentando la temperatura de entrada del aire, pero con esto se eleva también la temperatura final en la cámara, que viene limitada por el límite metalúrgico del material de la misma. Otro procedimiento para aumentar la velocidad de reacción es la utilización de catalizadores de níquel, lo que caracteriza el método de oxidación catalítica parcial.

En conjunto, el sistema de operación con mezclas gasolina -- hidrógeno puede esquematizarse como sigue:

Una fracción del consumo total de gasolina va directamente al carburador y el resto se inyecta en la cámara de generación de hidrógeno, introduciéndose a continuación sus productos en el colector de admisión.

Cabe esperar que la fracción másica de hidrógeno generado a partir del butano, propano o gas natural sea superior a los valores que se obtienen con hidrocarburos cuya relación atómica $\frac{\text{Hidrógeno}}{\text{Carbono}}$ es igual a 1.92. La utilización de estos combustibles, por otra parte, reduciría considerablemente el problema de formación de humos en el proceso de generación de hidrógeno.

DIAGRAMA DE FLUJOS ENERGETICOS DE LA ECONOMIA ESPAÑOLA EN 1975

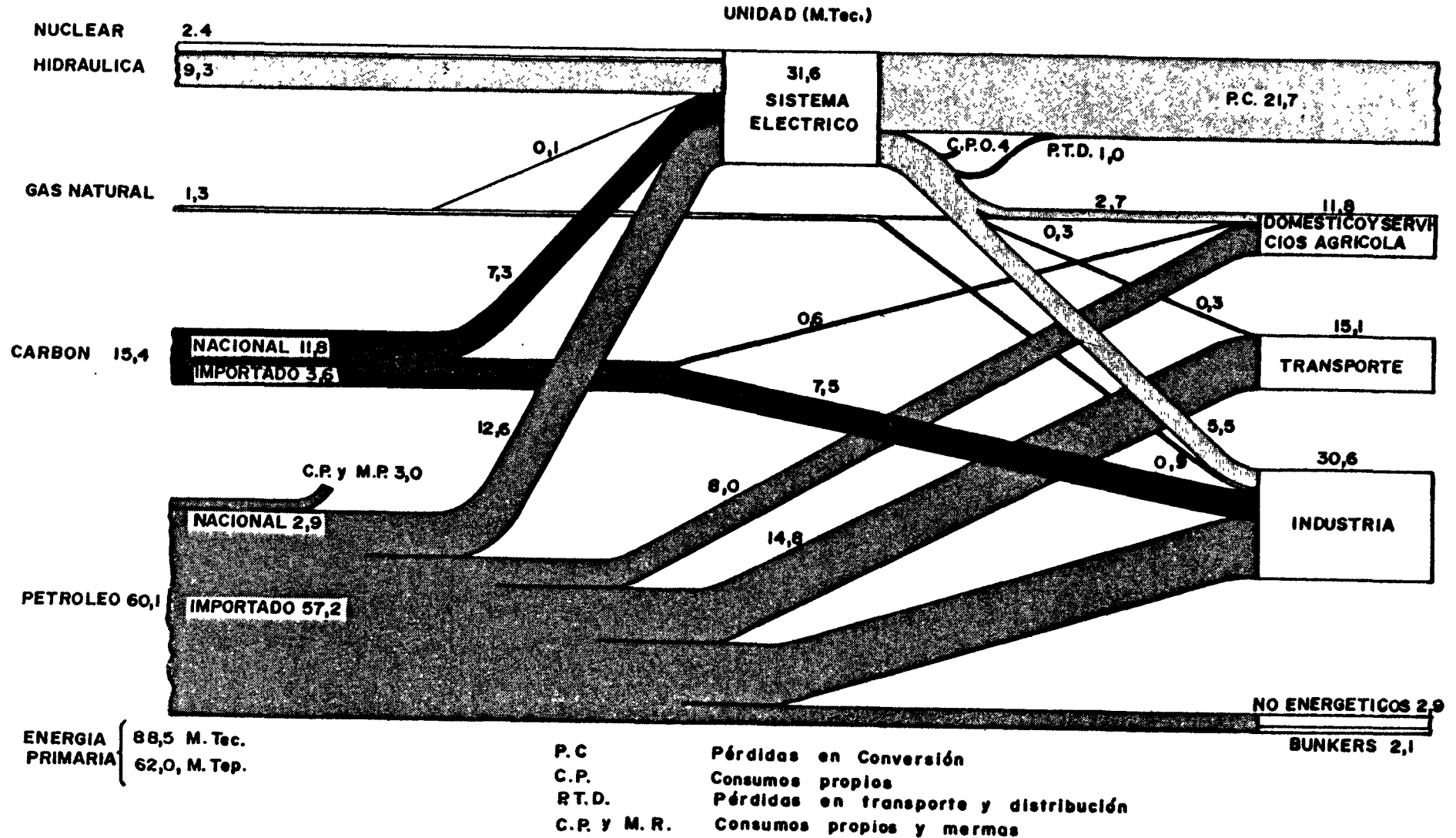


FIG.-6-1.

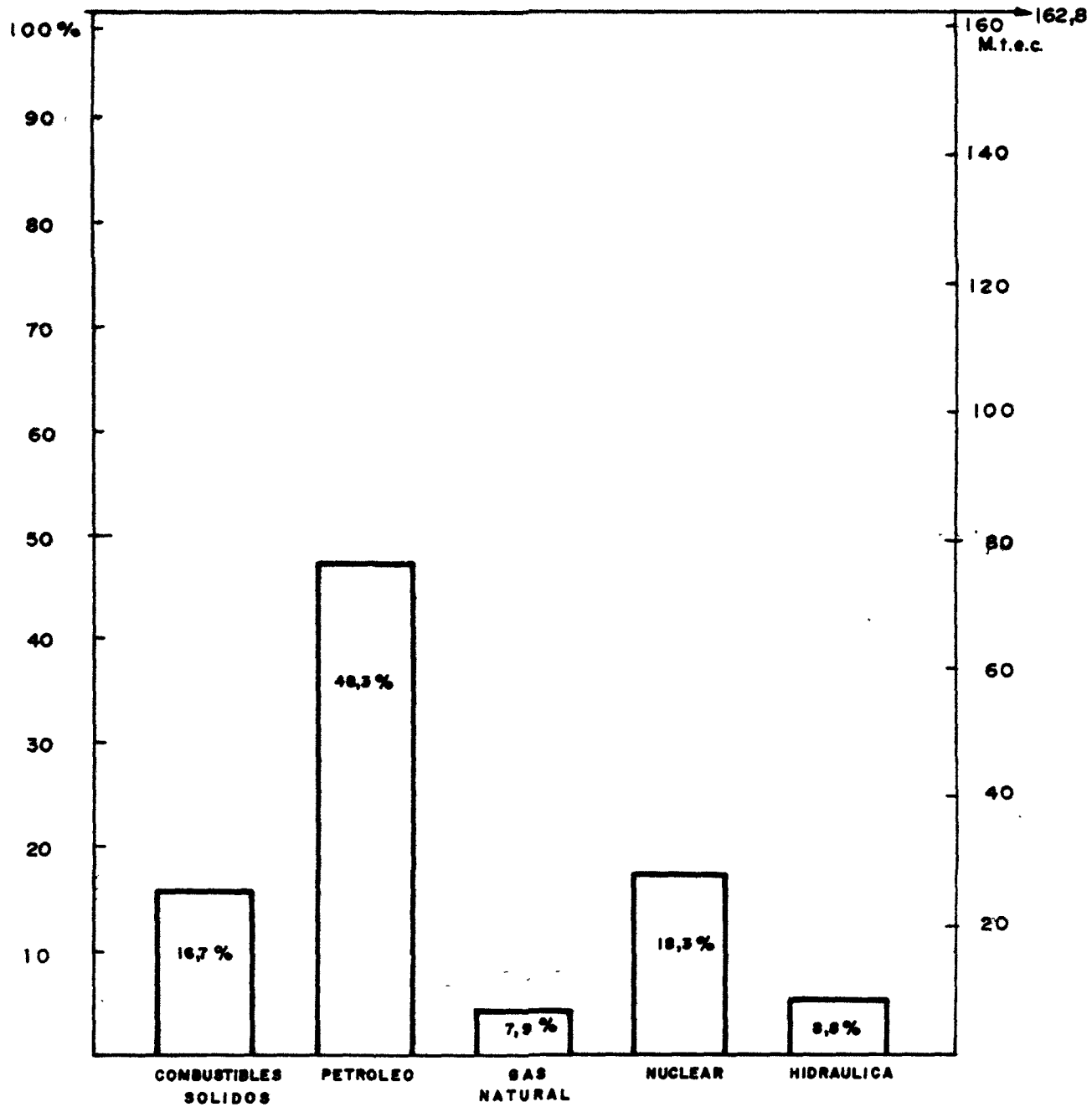


Fig. 6.2. Previsión del consumo español de energía primaria en 1985.

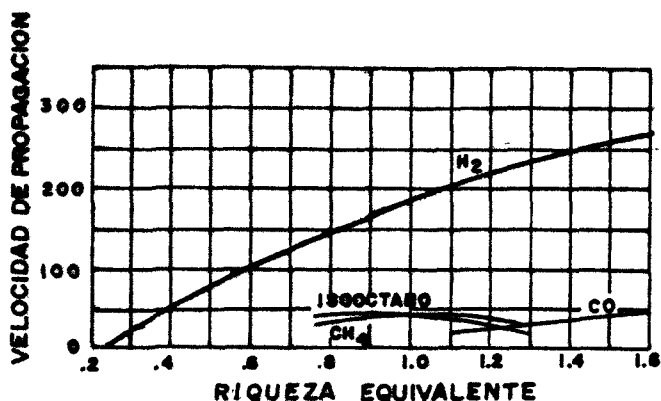


Fig. 6.3. Velocidad de propagación de la llama en función de la riqueza equivalente combustible-aire. ($p_0 = 1$ atm., $T_0 = 300$ °K).

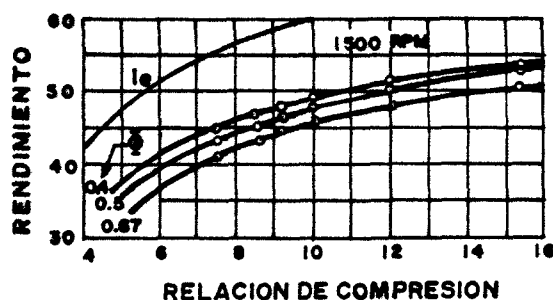


Fig. 6.4. Rendimiento térmico indicado en función de la relación de compresión y riqueza equivalente (Φ) como parámetro.

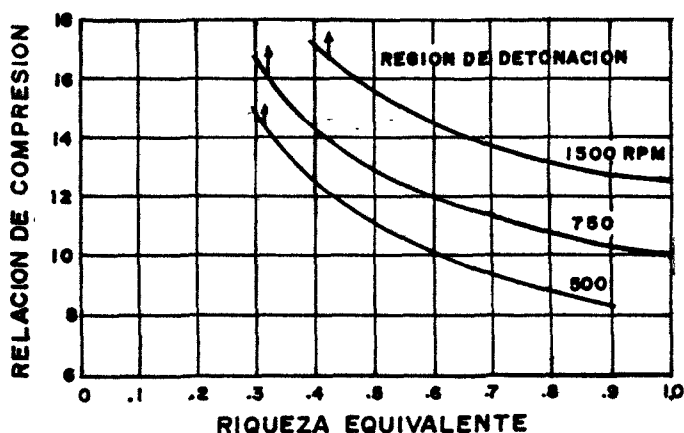


Fig. 6.5. Límites de la relación de compresión sin detonación, en función de la riqueza equivalente.

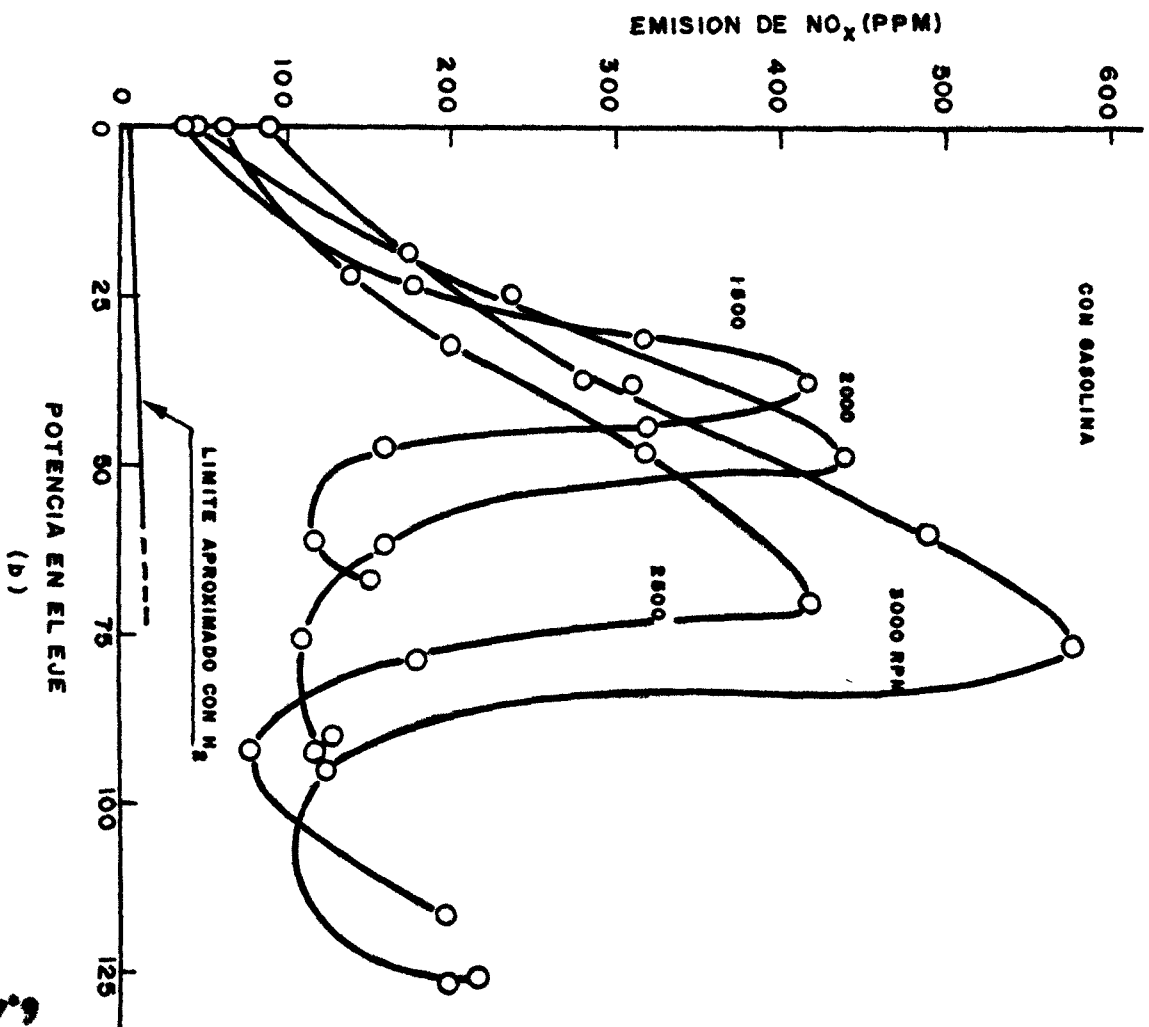
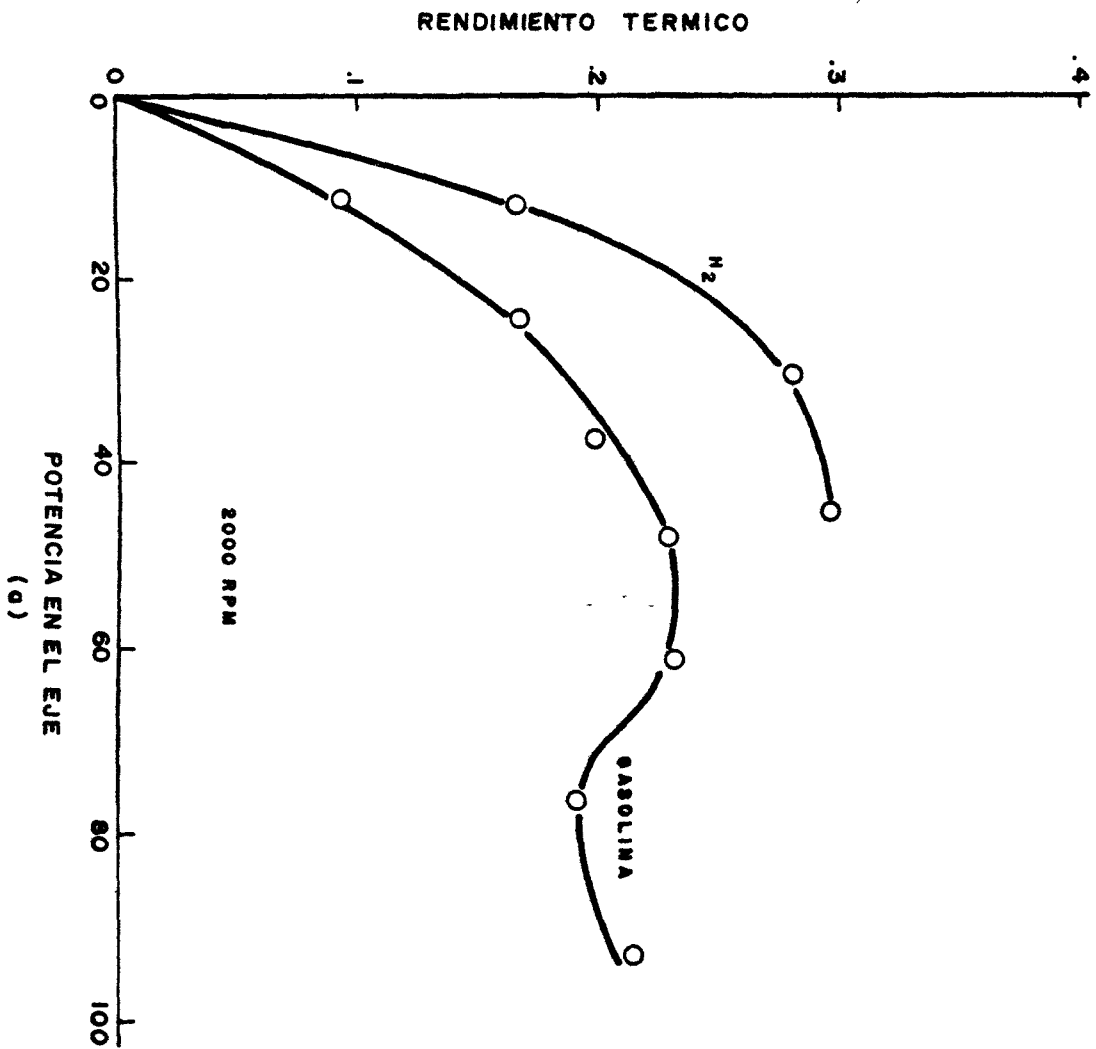


Fig. 6.6. Curvas comparativas.

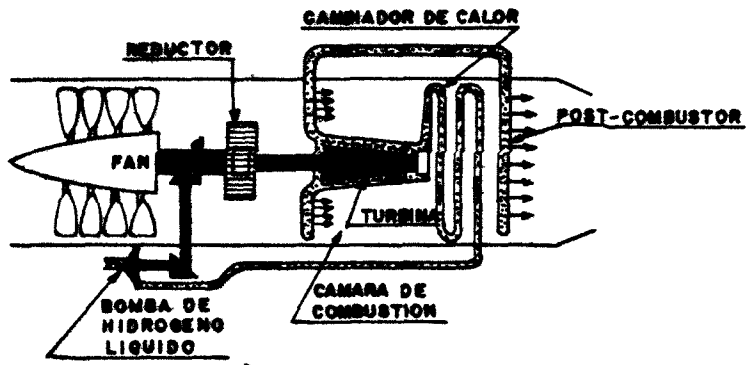


Fig. 6.7. Esquema de un turborreactor de hidrógeno, con post-combustión.

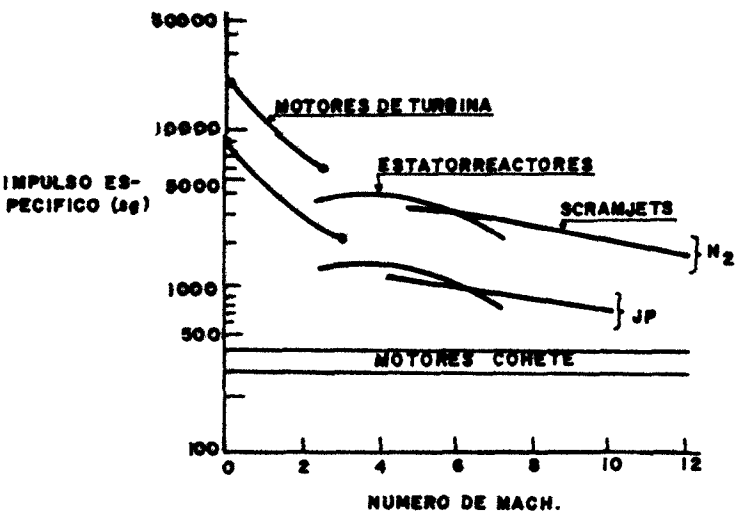


Fig. 6.8. Influencia típica del combustible sobre diversos sistemas de propulsión.

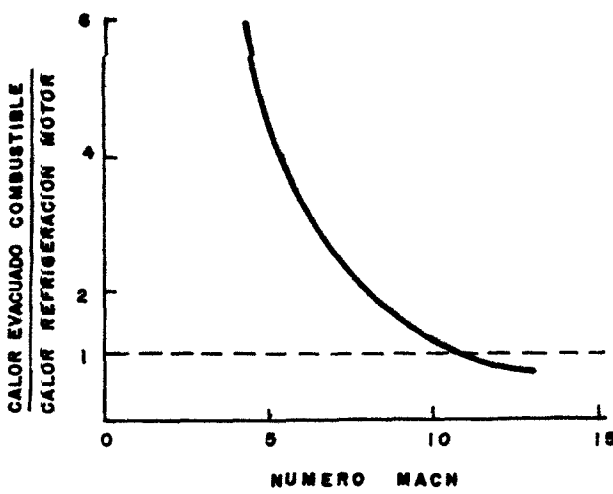


Fig. 6.9. Refrigeración del motor con hidrógeno líquido.

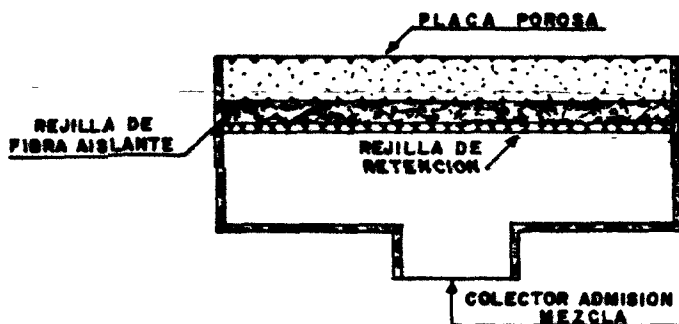


Fig. 6.10. Esquema de un quemador catalítico.

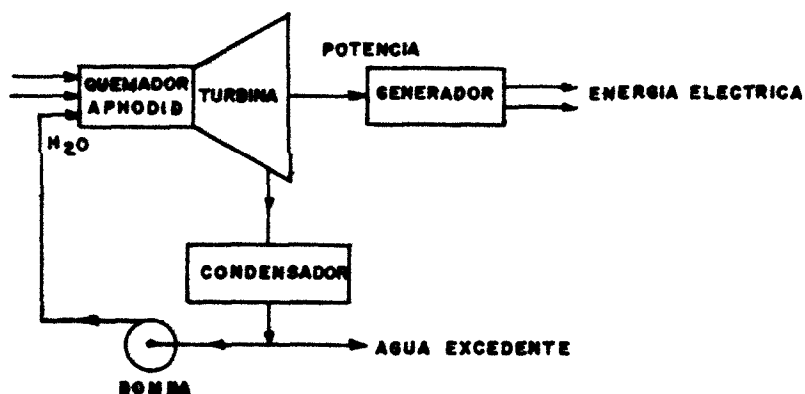


Fig. 6.11. Planta de potencia de turbina de vapor con quemador "Aphodid".

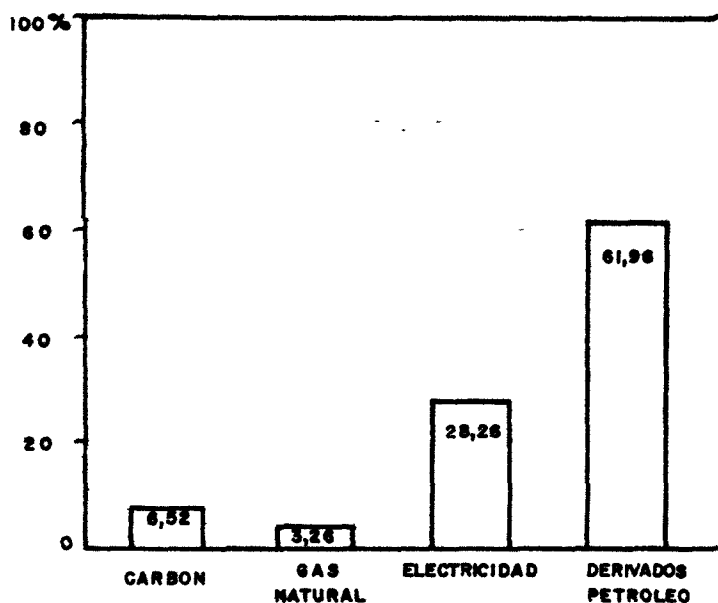


Fig. 6.12. Distribución por fuentes del consumo energético nacional en el sector doméstico y comercial en 1975.

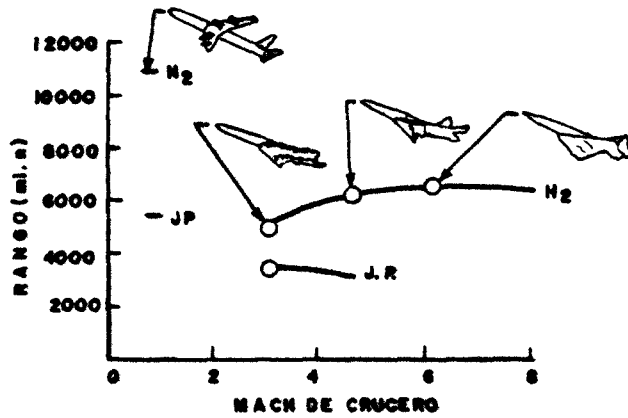


Fig. 6.13. Actuciones comparativas de un avión tipo (300 pasajeros) propulsado con hidrógeno y J.P.

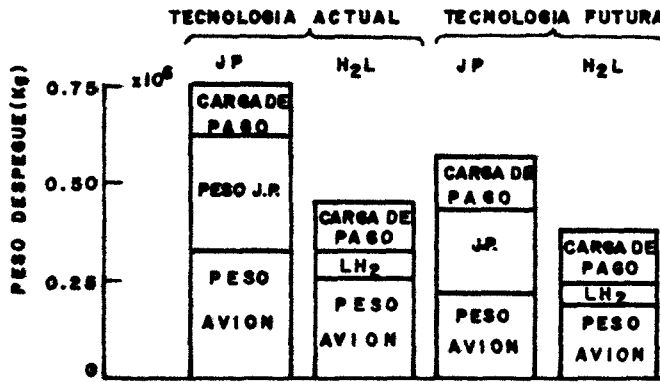


Fig. 6.14. Proyecto comparativo de un avión de transporte subsónico. Mach (crucero) = 0.85, radio de acción = 9000 Km., carga de pago = 125.000 Kg.

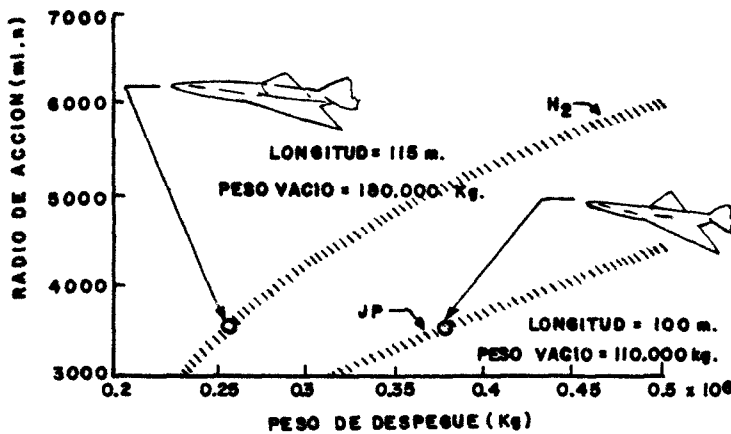


Fig. 6.15. Actuciones comparativas de un avión tipo de transporte supersónico (M=3) para 300 pasajeros.

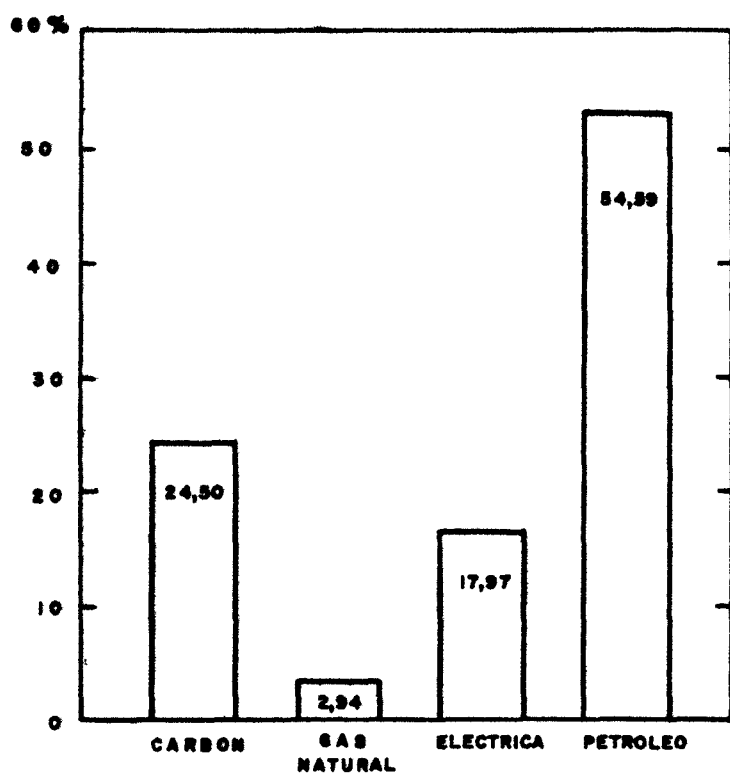


Fig. 6.16. Distribución por fuentes del consumo energético nacional en el sector industrial durante 1975.

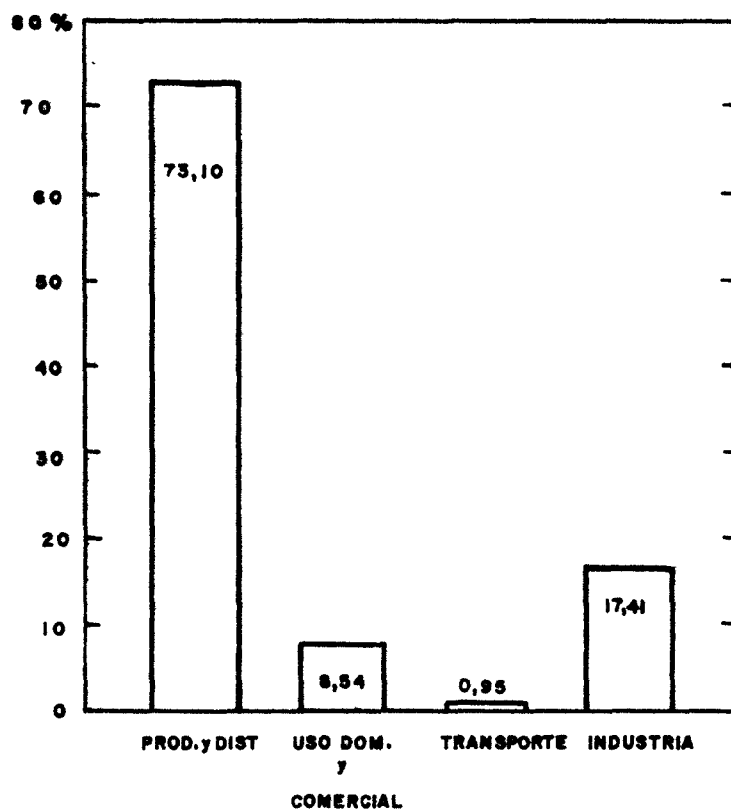


Fig. 6.17. Distribución por áreas del consumo energético en el sector eléctrico en 1975.

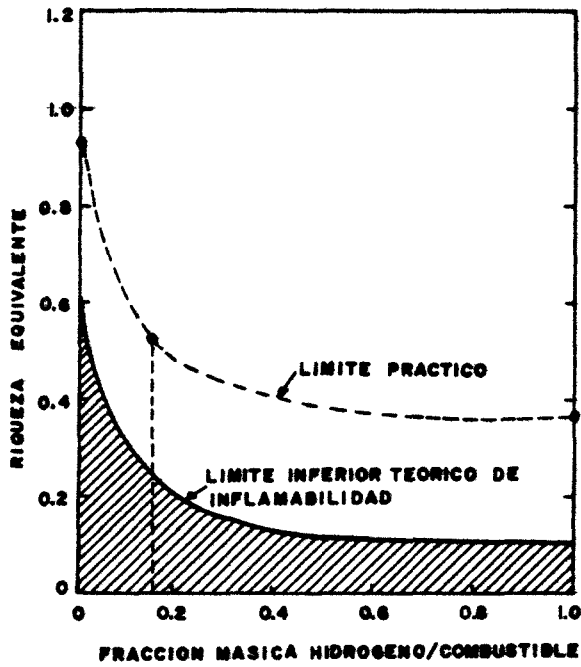


Fig. 6.18. Influencia de la adición de hidrógeno.

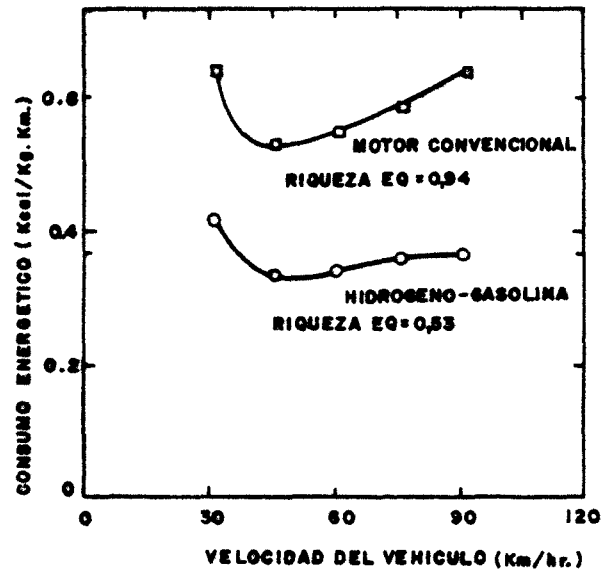


Fig. 6.19. Comparación de consumos energéticos.

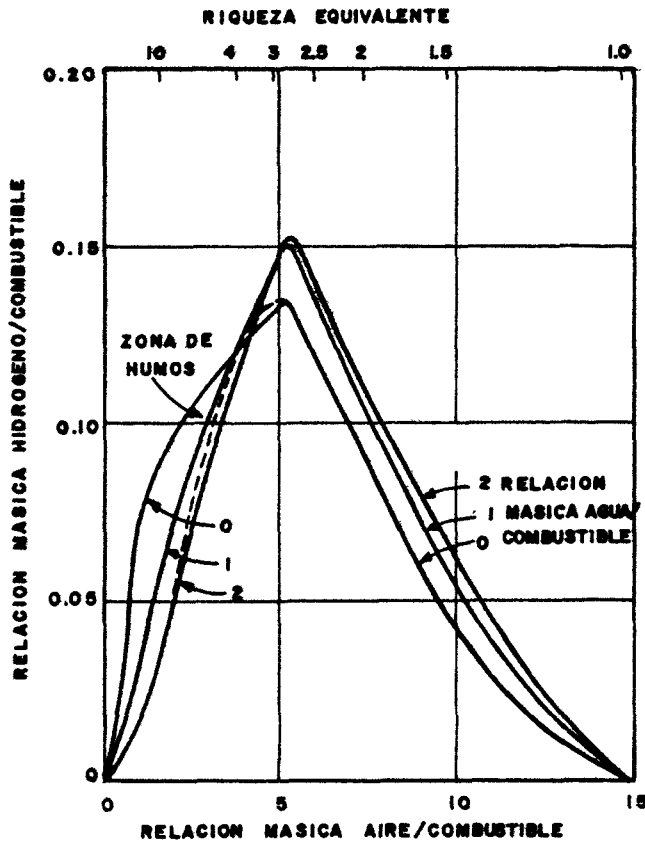


Fig. 6.20. Fracción másica de equilibrio de hidrógeno producido en la combustión adiabática de las mezclas gasolina ($\text{CH}_{1.98}$)-aire, en función de la riqueza ($T_0 = 25^\circ \text{C}$, $p_0 = 3 \text{ Kg/cm}^2$).

REFERENCIAS

- (1) Ricardo, H.R. "Further Note on Fuel Research". Proc. Ins. Automobile Engrs. 18, 337 (1923 - 24)
- (2) Burstall, A.F. Proc. Inst. Automobile Engrs. 22, 358, 1927
- (3) Demichen, M. "Verein Deutsche Ingenieur" Deutsche Kraftfahrtforschung Heft 68, 1942.
- (4) King, R.O. at all. Trans. Engineers Institute of Canada, 2, Nº 4, p. 143, 1958
- (5) King, R.O. and Rand, M. Can J. Technology, 33, p. 445, 1955
- (6) King, R.O. at all. An. J. of Research, F 26, p. 264, 1948
- (7) Simpson, F.B. "Modification Techniques and Performance Characteristics of Hydrogen - Powered J.C. Engines. State of the Art". Proc. 1 World Hydrogen Energy Conf. March 1976.
- (8) Swain, M.R. and ADT, R.R. "The Hydrogen Air Fueled Automobile" Intersociety Energy Compression Engineering Conference. p. 1382, 1972
- (9) Finegold, J.G. at all "The UCLA Hydrogen Car: Desing, construction and Performance". SAE paper 7 3050 7, 1973
- (10) Finegold, J.G. and Van Vorst, W.P. "Engine Performance with Gasoline and Hydrogen: A comparative Study" Hydrogen Economy Miami Energy Conference, 1974.

- (11) Murray, R.G. Schoepfel, R.J. and Gray, C.L. "The Hydrogen Engine in Perspective". Proc. 7th Intersociety. Energy conversion Engineering Conference, paper n° 729216, 1972.
- (12) Billings, R.E. and Lynch, F.E. "Performance and Nitric Oxide Control Parameter of the Hydrogen Engine" Pub. n° 73002, Energy Research, Provo, Utah.
- (13) Wooley R.L. and Henriksen, D.L. "Water Induction in Hydrogen-Powered IC Engines" Int. Journ. of Hydrogen Energy Vol. 1. pp. 401-412 Pergamon Press, 1977
- (14) Gerrish, H.G. and Foster, H.H. NACA Pub. n° 535, 495, 1935.
- (15) Karim, G.A. "Combustion in Dual Fuel Engines" Proc. 8th Int. Congress on Comb. Engines, CIMAC. Brussels. 1968, p. 59
- (16) Karim, G.A. and Klat, S.R. "Hydrogen as a fuel in Compression ignition engines" Mech. Engineering, April. 1976. pp. 34.
- (17) De Boer, T.C.T. et al "Performance and Emissions of Hydrogen Fueled Internal Combustion Engines" Presented at a Symposium Course on Hydrogen Energy Fundamentals. Miami, March, 1975
- (18) Mulready, R.C. "Technology and Uses of Liquid Hydrogen" Pergamon Press, New York. 1964.
- (19) Silverstein, A. and Hall, E.W. "Liquid Hydrogen as a Jet Fuel for High Altitude Aircraft" NACA RM E55C28A, 1955

- (20) Friedman, R. at all "Performance of a Short Turbojet Combustor with Hydrogen Fuel in a Quarter-Annulus Duct and Comparison with Performance in a Full-Scale Engine" NACA RM E56D16, 1956
- (21) Rayle, W.D. at all "Experimental Evaluation of Swirl-Can Elements for Hydrogen-Fuel Combustion" NACA RM E57C18
- (22) Lewis Laboratory Staff "Hydrogen for Turbojet and Ramjet Powered Flight" NACA RM E57D23, April, 1957
- (23) Small, W.J. at all "Alternate Fuels for Transportation. Part 1: Hydrogen for Aircraft" Mechanical Engineering, pp. 18, May 1974.
- (24) Grobman, J. at all "Turbojet missions - Hydrogen versus J.P." Working Symposium on liquid - Hydrogen Fueled Aircraft, NASA paper A73-37498, 1973
- (25) Pratt, D.T. at all "Hydrogen as a Turbojet Engine Fuel, Technological, Economical and Environmental Impact" Proc. 8th Internat. Sympo. on Air Breathing Engines, March, 1974.
- (26) Hostalier, P. "Les Bruleurs industriels à gaz" Editions Eyrolles, 1970.
- (27) Gregory, D.P. "A Hydrogen Energy Systems" American Gas Association, August, 1972.
- (28) Coward, H.F. and Jenks, G.W. "Limits of Flammability of Gases and Vapors" U.S. Bureau of Mines, Bulletin 503, 1952

- (29) Savage, R. "A Hydrogen Energy-Carrier", Vol. II: "Systems Analysis NASA AIEE, NGT 44 - 005 - 114, 1973.
- (30) Hausa, W. at all "Eco-Energy", General Electric TEMPO, Report 729206
- (31) "Rocket Power to Light the Cities" Skylene Magazine, Vol. 30, nº 4, 1972.
- (32) COYUNTURA ENERGETICA. Pub. Ministerio de Industria y Energía, Agosto 1977.
- (33) Stewart, W.F. and Edeskuty, F.J. "Alternate fuels for Transportation Part. II: Hydrogen for the Automobile" Mechanical Engineering, June 1974.
- (34) Hord, J. "Selected Topics on Hydrogen Fuel" N.B.S. pub. May 1975.
- (35) Henriksen, D.L. "Prototype Hydrogen Automobile Using a Metal Hydride" 1st World Hydrogen Energy Conference, Miami, March, 1976.
- (36) Koryconski, "Hydrogen for the Subsonic Transport" Hydrogen Energy (Part B). Plenum Press, 1975.
- (37) Lessard, R.D. "Liquid Hydrogen as a Fuel for Future Commercial Aircraft" Hydrogen Energy (Part B). Plenum Press, 1975
- (38) Brewer, G.D. "Aviation Usage of Liquid Hydrogen Fuel" Proceed. Sympo. on Hydrogen Energy Fundamentals. Miami, 1975.

- (39) Mikolowsky, W.T. "The Potential of liquid Hydrogen as a Military Aircraft Fuel". 1st World Hydrogen Energy Conference, March, 1976.
- (40) Korycinski "Some Early Perspective on Ground Requeriments of liquid Hydrogen Air Transport". 1st World Hydrogen Energy Conference, March, 1976.
- (41) Momeny "Fuel Sobsystems CHARACTERISTICS for LH₂ Aircraft" 1st World Hydrogen Energy Conference, March, 1976.
- (42) Burger, J.M. "An Energy Utility Company's View of Hydrogen Energy" Proced. Sympos. on Hydrogen Energy Fundamentals, Miami, 1975.
- (43) Darrow, K. "Commodity Hydrogen From off - Peak Electricity" 1st World Hydrogen Energy Conference, Miami, 1976.
- (44) Salvá, J.J., Lasheras, J.C. "Estudio Técnico - Económico de Sistemas de Producción de Potencia Eléctrica mediante plantas Heliotérmicas. Problemas de almacenamiento de Energía". Fundación Universidad Empresa, Marzo, 1977.
- (45) "INDUSTRIA QUIMICA EN ESPAÑA" 1975. Public. Cámara Oficial de Comercio de España, 1976.
- (46) Hoehn, F.W. and Dowdy, M.W. "Hydrogen - Enriched Gasoline for Autos". Automotive Engineering, Nov. 1974.

- (47) Houseman, J. and Cerini, D.J. "On Board Generator Supplies Hydrogen for I.C. Engines". Automotive Engineering, August, 1974.
- (48) Gier, H.L. "Hydrogen Fuel for the Railroads: A Proposal". 1st World Hydrogen Energy Conference, 1976.

CAPITULO 7
=====

S E G U R I D A D
=====

7. SEGURIDAD

7.1. INTRODUCCION

Un aspecto importante que hay que considerar al analizar las características y potencial futuro del hidrógeno como combustible, es el de su seguridad.

El hidrógeno es uno de los combustibles existentes que arden con mayor facilidad. Además, es altamente explosivo, por lo que debe manejarse con las debidas precauciones. Tanto el peligro de incendio como el de explosión deben ser analizados, en relación a cada una de las distintas aplicaciones futuras posibles del hidrógeno.

Al analizar la seguridad de un combustible, hay que tener en cuenta que esta seguridad es algo relativo, puesto que en líneas generales, cuanto mejor es un combustible, más peligroso resulta al ponerlo en contacto con el oxígeno, por lo que es necesario estudiar para cada aplicación la posibilidad y rentabilidad de aplicar las medidas de seguridad adecuadas.

En este capítulo, se analizan desde el punto de vista de la seguridad las características de la combustión del hidrógeno reseñadas en la Tabla 5-1, se comparan estas características a las del metano y la gasolina y se discute brevemente para cada aplicación los riesgos ligados al uso del hidrógeno. Por conveniencia, se analiza por separado el fuego y la explosión, y para cada uno de estos fenómenos se estudia el riesgo de que se produzca y los daños que se originarían en caso de producirse.

El análisis comparativo con el metano y la gasolina, es útil para aclarar el significado de los datos presentados y proporcionar una mejor perspectiva desde la que poder juzgar la seguridad del hidrógeno.

7.2. RIESGO DE INCENDIO

En primer lugar, se va a considerar la posibilidad de que por accidente o descuido, se forme una mezcla inflamable de combustible en aire. Generalmente estas mezclas se forman por fugas o derrames debidos a fallos mecánicos del equipo, fallo de materiales, mantenimiento defectuoso, choque, corrosión, etc.

Al producirse una fuga, el combustible se mezcla con el aire y la velocidad de mezclado viene dada por la velocidad de difusión y la velocidad de flotabilidad. De los datos de la Tabla 5-1, se observa que la gasolina es el que se mezcla más lentamente y el hidrógeno el más rápido. Esta alta velocidad de mezclado, junto al bajo límite inferior de inflamabilidad del hidrógeno, hacen que en caso de producirse una fuga, sea éste el que más rápidamente forme una mezcla inflamable. Sin embargo la alta velocidad de flotabilidad del hidrógeno y del metano, hacen que éstos se dispersen rápidamente, por lo que el peligro de incendio dura menos tiempo. Por tanto, se puede decir que el peligro de incendio se produce más rápidamente en el caso del hidrógeno; a continuación, en el del metano y por último en el de la gasolina y este peligro se mantiene un tiempo mayor en el orden inverso.

Los valores de velocidad de difusión y flotabilidad de la

Tabla 5.1 son válidos para temperatura y presión normales, y por tanto deben utilizarse con precaución al comparar la velocidad de mezclado en grandes derrames de combustible líquido criogénico. En este caso, la vaporización del líquido y el calentamiento de los vapores, enfría grandes masas de aire. Además, la densidad del vapor de hidrógeno en el punto de ebullición normal, es próxima a la del aire en condiciones normales, y en el caso del metano, dicha densidad de vapor es incluso mayor que la del aire en condiciones normales. Por tanto, estas mezclas frías de aire y vapor, no experimentan flotabilidad durante un cierto intervalo de tiempo, extendiéndose a distancias considerables del punto de derrame y aumentando de este modo el alcance y el tiempo de existencia de peligro de fuego.

El bajo valor del índice Límite de Oxígeno del hidrógeno, refleja su alto límite superior de inflamabilidad. Se observa que el intervalo de inflamabilidad del hidrógeno, es mucho mayor que el del metano o el de la gasolina y por tanto, aunque la gasolina quema con concentraciones combustible-aire menores que el hidrógeno, al aumentar dichas concentraciones, la gasolina deja de ser un peligro mucho antes que el hidrógeno, que permanece inflamable hasta altas concentraciones. En cualquier caso, este amplio intervalo de concentraciones inflamables, sólo tiene importancia práctica al considerar fugas en un espacio cerrado, y en este caso los límites de inflamabilidad del hidrógeno son tales que aumentan grandemente la probabilidad de incendio por ignición accidental. Así, una fuga de hidrógeno de $15 \text{ m}^3/\text{h}$ en una habitación de $6 \text{ m} \times 6 \text{ m} \times 2'5 \text{ m}$, produciría en 24 h. una mezcla inflamable. La habitación tendría que estar bien aislada para poder mantener al hidrógeno durante este tiempo, pues

éste se escapa rápidamente por cualquier fuga. Desde el punto de vista de la seguridad, el amplio intervalo de inflamabilidad, no reviste mucha importancia, pues al producirse una fuga, y debido a la baja energía necesaria para la ignición, casi siempre existe alguna fuente de ignición para iniciar la combustión una vez que la concentración alcanza el límite inferior de inflamabilidad.

En cuanto a las fugas, hay que observar que el gasto volumétrico a través de ellas, es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la densidad o inversamente proporcional a la viscosidad absoluta del fluido (movimiento viscoso) dependiendo del número de Reynolds. Con los datos de la Tabla y utilizando el punto de ebullición normal para los líquidos y condiciones normales de presión y temperatura para los gases, se puede estimar que el flujo volumétrico es de 2.5 a 8.5 (movimiento viscoso) veces más grande en el caso del hidrógeno líquido que en el del metano líquido y de 3 a 15 (movimiento viscoso) veces mayor en el caso del hidrógeno líquido que en el de la gasolina. Así mismo, dicho flujo es 1.5 (movimiento viscoso) a 3 veces mayor para el hidrógeno gaseoso que para el metano gaseoso y 0.6 (movimiento viscoso) a 7.3 veces mayor para el hidrógeno gaseoso que para el vapor de gasolina. Puesto que en general se intentan evitar las fugas en las instalaciones de combustible, se deduce que el caso de mayor interés práctico es el de movimiento viscoso, y por tanto en general el hidrógeno líquido es más difícil de retener que el metano o gasolina líquidos y los vapores de gasolina en condiciones normales son más difíciles de retener que el hidrógeno o metano gaseosos. Así, tomando la velocidad de escape del hidrógeno por una

fuga 3 veces mayor que la del metano, y suponiendo que se produce una fuga a un recinto cerrado, el hidrógeno alcanzará su límite inferior de inflamabilidad del 4% en volumen en 0.26 veces el tiempo que tardará el metano en alcanzar su límite inferior del 5.3%. Así mismo, el hidrógeno tardará 1.6 veces más en sobrepasar su límite superior del 75% que el metano en sobrepasar el suyo del 15%. A pesar de sus características desfavorables desde el punto de vista de las fugas, la industria ha demostrado que el hidrógeno puede manejarse con seguridad tanto en estado líquido como en estado gaseoso.

En el caso del hidrógeno líquido, cualquier impureza se solidificará, lo que puede producir averías en distintas componentes del sistema como por ejemplo en válvulas y estas averías pueden, a su vez, producir fugas, por lo que es importante evitar la presencia de las mismas.

La velocidad de producción de vapores y velocidades de quemado sobre superficies líquidas formadas por derrames de combustible, es máxima en el caso del hidrógeno, a continuación el metano y por último la gasolina (ver Tabla 5.1). Por tanto para un cierto volumen de líquido derramado, un incendio durará más si el combustible es gasolina, que si es hidrógeno, y la temperatura de la llama será aproximadamente igual. La energía térmica radiada desde uno de estos fuegos se estima, multiplicando la velocidad de quemado sobre charcos por la densidad del líquido en el punto de ebullición normal, por el calor de combustión y por el porcentaje de energía térmica radiada desde la llama al ambiente. Con este cálculo, se obtiene que la energía por unidad de superficie de charco es de 275 w/cm² para el hidrógeno, 150 w/cm² para el metano y 210 w/cm² para la gasolina. Por tanto se sentirá más calor en la proximidad de un fuego

de hidrógeno que en uno de gasolina, pero este último durará 5 ó 10 veces más.

La energía mínima necesaria para producir la ignición en mezclas de hidrógeno y aire, es un orden de magnitud menor que en mezclas metano-aire ó gasolina-aire. Sin embargo, en los 3 casos dicha energía es muy baja, produciéndose el encendido de la mezola con cualquier fuente de ignición débil, tal como chispas, cerillas, superficies calientes o llamas, e incluso la chispa producida por una descarga de electricidad estática desde el cuerpo humano (pueden llegar a ser de 10 mJ) puede ser suficiente. La alta temperatura de auto-ignición de mezclas de hidrógeno-aire, parecería indicar que dichas mezclas son difíciles de encender; sin embargo, y debido a la baja energía necesaria para la ignición, en la práctica dichas mezclas son más fáciles de encender que las de metano-aire ó gasolina-aire.

En el diseño de cortafuegos es importante considerar la velocidad de propagación y la distancia de extinción. En general, a mayor velocidad de propagación, menor distancia de extinción y por tanto en el caso del hidrógeno, los cortafuegos han de tener aperturas muy pequeñas. La distancia de extinción, es la que impide la propagación de una llama en un tubo que contiene una mezcla inflamable de combustión y aire, mientras que la separación experimental de seguridad, es la que impide la propagación de una explosión en una cámara a una mezcla inflamable que rodee la cámara. Esta separación experimental de seguridad es menor que la separación de extinción, debido a las altas presiones producidas durante una explosión. La velocidad de propagación es también importante en relación al peligro de transición de deflagración a detonación, aumen-

tando este peligro al aumentar la velocidad de propagación.

El incremento de presión producido al quemar adiabáticamente una mezcla estequiométrica de hidrógeno-aire en una cámara cerrada, es prácticamente igual que el producido al quemar una mezcla metano-aire y un 20-40% mayor que al quemar gasolina y aire. En conductos largos, las mezclas hidrógeno-aire detonan más rápidamente que las de metano ó gasolina, y por tanto los peligros asociados a sobrepresiones producidas en espacios cerrados, son mayores en el caso del hidrógeno.

7.3. DAÑOS PRODUCIDOS POR INCENDIOS

Las propiedades que conviene considerar al analizar los posibles daños producidos por un fuego, son la radiación térmica, toxicidad de los productos de la combustión, métodos de detección y métodos de extinción. En la sección anterior se compara el valor de la radiación térmica de un fuego de hidrógeno con los valores para el metano y la gasolina, por lo que en esta sección se analizan las otras tres propiedades.

La respiración de humos es una de las causas principales de los muertos y heridos de un incendio. En el caso de incendios en recintos cerrados, en los que se quemen materiales de construcción y otros materiales combustibles, la respiración de humos es siempre un peligro independientemente de que el combustible que inició el fuego fuese hidrógeno, gasolina ó metano. Por el contrario, en el caso de fuegos al aire libre, sólo la gasolina produce daños serios, debido a la respiración de humos. En el caso del hidrógeno ó el metano, la respiración de los humos es me-

nos peligrosa por las altas velocidades de flotabilidad de estos combustibles y porque además, los pulmones están habituados a los productos de combustión de estos fuegos (vapor de agua en el caso de hidrógeno y anhídrido carbónico y vapor de agua en el caso del metano), mientras que no están habituados al hollín producido en un fuego de gasolina y aire. En cualquier caso, si se inhalan gases calientes producidos por un incendio de cualquiera de estos combustibles, se dañarán los pulmones y si se respiran los productos de la combustión en concentraciones suficientemente altas se producirá asfixia. Es interesante señalar que el hidrógeno es inerte fisiológicamente, y el cuerpo humano puede soportar concentraciones de hidrógeno tales que el oxígeno ocupa sólo el 13% en volumen.

Desde el punto de vista de la detección de fuegos, el hidrógeno ofrece mayores dificultades que los otros dos, pues sus llamas son prácticamente invisibles a la luz del día, aumentando dicha visibilidad con la presencia de humedad e impurezas y siendo claramente visibles en la oscuridad. También son fácilmente detectables a la luz del día los fuegos de masas grandes de hidrógeno, debido a su elevada radiación térmica y a las perturbaciones fácilmente observables que se producen al variar el coeficiente de refracción. Más difíciles de detectar son los fuegos pequeños de hidrógeno, que sin embargo pueden causar daños, tanto al equipo como al personal, por lo que requieren precauciones especiales. Por el contrario, las llamas de metano son amarillentas y bastante visibles, mientras que las de gasolina son parecidas a las del metano y además van acompañadas de humo y hollín, por lo que la detección de estos

fuegos no representa dificultad alguna.

Para detectar fuegos de hidrógeno se utilizan dos tipos de sensores, los térmicos y los ópticos. Los primeros son de tipo convencional e incluyen detectores de humos. Estos sensores, junto a la visibilidad de las llamas, son adecuados para la detección de fuegos de metano o gasolina, pero su capacidad para la detección de fuegos de hidrógeno, no es suficiente. Los sensores ópticos, suelen estar basados en la detección de radiación infrarroja y ultravioleta, y éstos si son eficaces en la detección de fuegos de hidrógeno. Otro método de detección que ha sido utilizado en el caso del hidrógeno, es el empleo de pinturas que a temperaturas bajas ($\sim 200^{\circ}\text{C}$) se hinchan, carbonizan y despiden un olor irritante.

Para detectar fugas se pueden utilizar agentes olorosos que faciliten su localización. Sin embargo, hay que observar que aunque estos agentes pueden utilizarse con hidrógeno gaseoso, no se pueden utilizar con hidrógeno líquido, pues se solidificarían y obstruirían válvulas y conductos pudiendo de este modo generarse fugas.

En cuanto a la extinción de fuegos, hay que observar que el agua puede utilizarse para combatir fuegos de hidrógeno, de gasolina o de metano. El agua actúa enfriando y protegiendo los combustibles próximos al fuego, aunque en ciertas ocasiones, su uso como extintor es poco eficaz. Así, al apagar fuegos de gasolina líquida, como ésta es menos densa que el agua, la gasolina flota y continúa ardiendo. A veces es conveniente dejar arder los fuegos de metano o de hidrógeno hasta que finalice el escape de gas o se consuma el derrame de líquido, para evitar

de este modo el peligro de explosión que se produce al extinguir uno de estos fuegos. Si la fuente de combustible no se cierra o se deja consumir, se puede generar una mezcla explosiva que es mucho más peligrosa que el fuego original. En estos casos se puede utilizar el riego con agua para enfriar los combustibles adyacentes al fuego y controlar de este modo los daños ocasionados.

También se han utilizado eficazmente agentes químicos y espumas de alta expansión en la extinción de fuegos sobre superficies líquidas de gas natural. Estas sustancias reducen la energía térmica radiada y la producción de vapores combustibles y parece probable que esas mismas sustancias sean también eficaces para apagar fuegos sobre superficies de hidrógeno líquido. Para apagar fuegos de hidrógeno gaseoso se puede utilizar la inundación con gases inertes y los extintores de anhídrido carbónico.

7.4. RIESGO DE EXPLOSIONES

En el capítulo 5 se indica que la ignición de una mezcla de combustible y aire, puede resultar en un fuego o en una explosión. Con frecuencia la explosión hace arder materiales de las proximidades o combustible expulsado por la explosión, por lo que, después de una explosión, se suele producir un fuego. Las explosiones van acompañadas de fuertes sobrepresiones, y si se producen en un recinto parcial o totalmente cerrado, pueden impulsar fragmentos del recinto como proyectiles a grandes distancias. Todos estos fenómenos que acompañan a las explosiones,

hacen de éstas algo muy peligroso que hay que evitar.

En el riesgo de explosión o detonación, influyen los mismos parámetros que influyen en el riesgo de incendio, por lo que muchas de las consideraciones expuestas en la sección 7.2., son también aplicables en esta sección. En particular, la separación experimental máxima de seguridad es muy importante en relación al confinamiento de explosiones, para evitar la propagación de explosiones a mezclas detonantes que rodeen la cámara. De la tabla 5.1 se observa que el valor de esta separación de seguridad es muy pequeña en el caso del hidrógeno, por lo que es necesario tomar importantes medidas de seguridad.

También son muy importantes los límites de detonabilidad y de la tabla se observa que el hidrógeno es con diferencia el que posee un intervalo de detonabilidad más amplio, por lo que ofrece un mayor peligro de explosión. Así, una fuga de $68 \text{ m}^3/\text{h}$ en una habitación de $6 \text{ m} \times 6 \text{ m} \times 2.5 \text{ m}$, producirá en 24 horas una mezcla detonante, aunque la alta velocidad de dispersión del hidrógeno tenderá a disminuir la probabilidad de que se alcance dicha mezcla detonante.

Como se indicó en el capítulo 5, el tipo de fuente de ignición determina que en una mezcla detonante se produzca una detonación o una deflagración. En el caso de fuentes débiles (térmicas), tales como cerillas, chispas, superficies calientes, llamas, etc., se producirán deflagraciones tanto en sistemas abiertos como en sistemas cerrados, aunque en estos últimos, la deflagración puede evolucionar a una detonación debido a la influencia de las paredes. En el caso de fuentes fuertes (ondas de choque), tales como fulminantes, TNT, cortocircuitos de alto

voltaje, rayos, etc., se producirán detonaciones tanto en sistemas abiertos como en sistemas cerrados.

En el capítulo 5, se discute brevemente el problema de la transición ~~de~~ una deflagración a una detonación y se indica que éste es un proceso complicado en el que intervienen muchos fenómenos diferentes, por lo que el mecanismo de la transición no está totalmente aclarado. La distancia necesaria para que se produzca la transición depende de varios factores, tales como composición del gas, geometría del sistema, rugosidad de las paredes, turbulencia, etc. En el caso de mezclas hidrogeno-aire, estas transiciones se han observado experimentalmente en distancias de aproximadamente 100 diámetros, y se deben a la alta velocidad de propagación de la llama del hidrógeno y a su tendencia a acelerarse en recintos largos. Esta facilidad del hidrógeno para detonar incluso al ser encendido por una chispa, es uno de los principales impedimentos para su uso generalizado.

Se pueden utilizar una serie de medidas preventivas contra el peligro de explosión de cualquiera de los combustibles considerados. Así, techos con ventilación forzada que eviten la acumulación de combustibles gaseosos, restricciones en cuanto a la cantidad de combustible permitida en ~~un~~ recinto y minimizar en lo posible las fuentes de ignición. Para evitar las sobrepresiones asociadas a deflagraciones en recintos cerrados, se pueden utilizar paredes débiles que rompan con pequeñas cargas. También, es útil enterrar o reforzar los tanques de combustible.

7.5. DAÑOS PRODUCIDOS POR EXPLOSIONES

Para describir los efectos de las explosiones, se utiliza el concepto de la energía liberada en la explosión, que puede expresarse en unidades normales de energía, como el julio, aunque es más frecuente expresarla como cantidad equivalente de TNT. Describir el potencial explosivo de una mezcla combustible-aire, mediante una cantidad equivalente de TNT, proporciona buenos resultados para evaluar los daños producidos a grandes distancias del centro de la explosión, pero es ineficaz para describir los efectos de la explosión en los alrededores de la zona de reacción. Además, en una explosión de una mezcla combustible-aire se suele desarrollar una sobrepresión inferior a la desarrollada en una explosión de TNT, pero esta sobrepresión actúa durante más tiempo, por lo que los efectos de estas dos explosiones, pueden ser muy diferentes. Sin embargo, a pesar de que el concepto de cantidad equivalente de TNT no es muy adecuado, se continúa utilizando mientras no se encuentre una manera mejor para caracterizar explosiones.

La cantidad de TNT equivalente, se determina teóricamente calculando la disminución de la energía libre de Helmholtz, obteniendo así la energía máxima disponible en la explosión. De los valores de la tabla 5.1., se observa, que el hidrógeno es el que posee un potencial explosivo mayor por unidad de masa, siendo al mismo tiempo el que lo tiene menor por unidad de volumen. Por tanto, si se produce una fuga, aunque la velocidad de escape del hidrógeno puede ser 3 veces mayor que la del metano (sección 7.2), como la energía por unidad de volumen es aproximadamente 3 veces menor, la energía por unidad de tiempo que suministra

la fuga, es aproximadamente la misma en ambos casos. Otro dato interesante es el potencial explosivo por Kilojulio de energía térmica almacenada que se obtiene dividiendo la energía de explosión por el calor de combustión. De los datos de la tabla se obtienen los siguientes valores:

.17 (g TNT)/KJ para el hidrógeno, .198 (g TNT)/KJ para el metano y .21 (g TNT)/KJ para la gasolina. Es decir, que para una cantidad de energía almacenada fija, el hidrógeno es el que tiene un potencial explosivo teórico menor.

En la práctica, sólo una fracción de la energía máxima teórica, es la que se libera en una explosión, puesto que no es posible derramar o expulsar una gran cantidad de combustible y lograr que se mezcle con el aire en las proporciones adecuadas antes de que se produzca la ignición. La energía liberada en una explosión producida por un escape accidental de combustible, se puede estimar como de un 10% de la energía máxima teórica que aparece en la tabla 5.1.

Gran parte de los daños producidos en una explosión, son debidos a las sobrepresiones existentes. Así, en una deflagración confinada de una mezcla hidrógeno-aire, la relación de presiones estáticas es inferior a 8:1, y en una deflagración no confinada dichas sobrepresiones no exceden de 7 KPa. Hay que tener en cuenta que son suficientes sobrepresiones del orden de 3 a 4 KPa para causar daños estructurales a edificios pues, por ejemplo, los paneles de cristal ordinario rompen a presiones de 3 a 7 KPa. Las paredes no reforzadas fallan a presiones inferiores a 55 KPa, y el oído humano es dañado a presiones de 35 KPa. Por tanto, las deflagraciones confinadas pueden ser muy destructivas y generar presiones

hasta 8 atmósferas, mientras que las no confinadas producen ligeros daños estructurales, y pueden herir a las personas por quemaduras, expulsión de cristales, etc.

Las sobrepresiones resultantes de detonaciones en mezclas de aire y combustible, son aproximadamente el doble de las obtenidas en la combustión adiabática de una mezcla estequiométrica de combustible y aire a volumen constante. Por tanto, el aumento de presión estática en una detonación de hidrógeno y aire o metano y aire, será de aproximadamente 15 : 1 y en el caso de gasolina y aire, de 12 : 1. Se pueden alcanzar aumentos de presión mucho mayores cuando se produce la transición de una deflagración a una detonación, pues la deflagración comprime los gases no quemados antes de que se produzca la transición, y de este modo resulta un aumento de presión en el caso de hidrógeno o metano de 120 : 1 ($8 : 1 \times 15 : 1$). Por tanto, las detonaciones tanto confinadas como no confinadas, dañarán seriamente o destruirán totalmente los edificios convencionales situados en las proximidades de la explosión.

Woolfolk y Ablow³ han realizados experimentos sobre explosiones no confinadas de cargas esféricas de hidrógeno y oxígeno en proporción estequiométrica, colocando inicialmente la carga en globos de 80 cm. de radio. En la figura 7.1, se muestra como función del tiempo, la posición de la deflagración y detonación resultante para un valor $Q/P_0 V_0 = 72.6$, donde Q es el calor liberado por la combustión, por unidad de masa, P_0 la presión inicial, V_0 el volumen específico inicial, y R_0 el radio inicial de la carga. También se muestra con trazo continuo, la posición de la entrefase entre la carga explosiva y el aire, y se observa

que en el caso de la deflagración, el borde de la carga comienza a expandirse cuando la llama alcanza la posición $R/R_0 = .5$, desplazándose dicho borde hasta la posición $R/R_0 = 1.7$ antes de que se consuma toda la carga inicial. En la figura 7.2 ⁽³⁾ se muestran las sobrepresiones máximas alcanzadas a distintas distancias del centro, y se comparan con resultados numéricos obtenidos por Fishburn⁴. En el caso de la detonación, se alcanzan sobrepresiones de 11 : 1 que decaen rápidamente para radios mayores que el de la carga inicial.

Para evaluar los daños producidos por una explosión, y para poder diseñar barricadas o estructuras resistentes a explosiones, es importante tener en cuenta el impulso originado por las sobrepresiones resultantes. En la referencia (4) se encuentran datos sobre el impulso producido por explosiones no confinadas de hidrógeno.

También son muy peligrosos, los fragmentos de estructura u otros materiales, que como consecuencia de la explosión pueden actuar como proyectiles, siendo expulsados a gran velocidad sobre grandes distancias. Sin embargo, es difícil dar criterios para protegerse contra este peligro, estimar la distancia de seguridad a la que pueden situarse las personas o calcular la resistencia de paredes protectoras, pues para ello sería necesario calcular el tamaño, masa y velocidad de los fragmentos emitidos por explosiones de diversos tipos y potencias. A falta de mejor información, pueden utilizarse los datos existentes para el TNT, aunque las sobrepresiones generadas por explosiones gaseosas, son menores y de mayor duración que las producidas por la cantidad equivalente de TNT.

7.6. DISCUSION Y CONCLUSIONES

Para analizar la seguridad de un combustible, es necesario referirse a una aplicación concreta, y establecer los posibles accidentes que se puede esperar que ocurran. Hecho esto, se compara para cada accidente el comportamiento del combustible de interés con otros posibles combustibles alternativos, para obtener de este modo conclusiones sobre la seguridad del combustible en una cierta aplicación. Sin embargo, también se pueden obtener conclusiones de tipo general, comparando los datos técnicos de los distintos combustibles.

En este capítulo se comparan las características generales de seguridad del hidrógeno, metano y gasolina. La discusión de este capítulo y los datos del capítulo 5, pueden utilizarse para análisis más detallados de la seguridad del hidrógeno en una aplicación concreta.

Las principales conclusiones sobre la seguridad del hidrógeno como combustible, son las siguientes:

- amplio intervalo de inflamabilidad: lo que le hace fácilmente inflamable.
- Alta velocidad de difusión, que junto al bajo límite inferior de inflamabilidad, hacen que en el caso de que exista una fuga se produzca rápidamente peligro de fuego.
- Alta velocidad de flotabilidad, que hace que en caso de fugas, el peligro de fuego persista poco tiempo.
- Baja energía de ignición.
- Llama invisible; lo que le hace difícil de detectar.
- Alto potencial explosivo, debido a su amplio intervalo de detonabilidad

y elevada velocidad de propagación de la llama. Sin embargo, a igualdad de energía almacenada, el hidrógeno tiene un potencial explosivo menor que el de metano o gasolina.

A pesar de estos problemas, la industria ha estado utilizando hidrógeno en diferentes procesos y ha resuelto con éxito todos los problemas asociados a su almacenamiento y a su manejo. No parece probable que el previsible aumento futuro del uso del hidrógeno en la industria, suponga problemas de seguridad importantes.

Otra aplicación futura del hidrógeno la constituye el mercado de los transportes. Sin embargo, la seguridad en el aprovechamiento y distribución del hidrógeno para propulsar aviones, barcos, trenes, autobuses y coches, no ha sido aún demostrada, aunque sí se han llevado a cabo algunas demostraciones. Es necesario realizar muchas demostraciones, análisis y experimentos, antes de que sea posible el uso masivo del hidrógeno, especialmente en automóviles particulares, donde es más difícil hacer cumplir las normas para su manejo con seguridad.

En cuanto al uso del hidrógeno como combustible residencial, hay que señalar que aunque no existen problemas técnicos para esta aplicación (ver capítulo 6), sí existen varios problemas desde el punto de vista de la seguridad, entre ellos: fugas, detección y gravedad de una posible explosión en espacios total o parcialmente cerrados. Es necesario realizar análisis rigurosos para comparar los riesgos asociados al uso del hidrógeno con los asociados al gas natural y otros combustibles residenciales.

Por último hay que observar que en el futuro la disponibilidad

y costo de otros combustibles, puede hacer ventajosa la selección de uno que ofrezca menor seguridad, por lo que el hidrógeno debe ser considerado como un posible combustible del futuro.

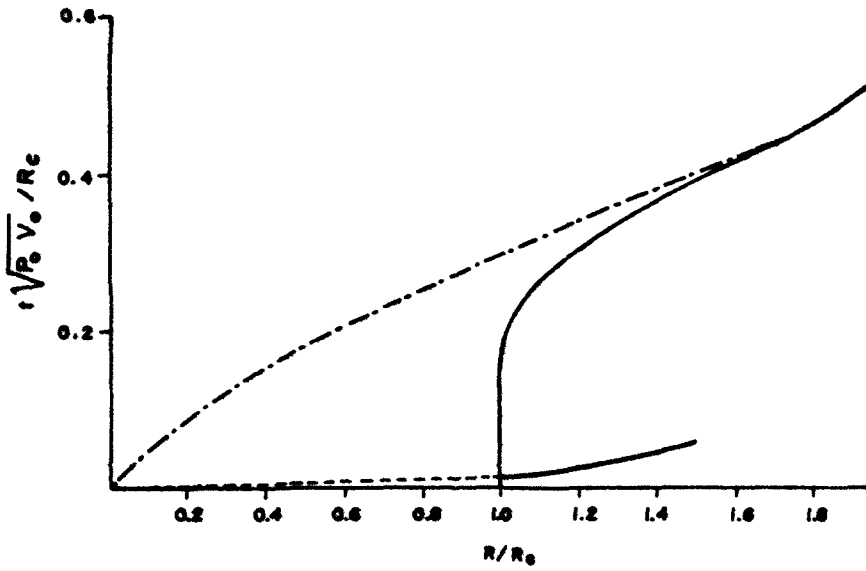


Fig. 7.1. Posición de una deflagración (trazos punto y raya) y de una detonación (trazo a rayas) en una mezcla hidrógeno-oxígeno como función del tiempo adimensional. R_0 es el radio inicial de la carga explosiva. La línea a trazo continuo representa la posición de la interfase aire-carga.

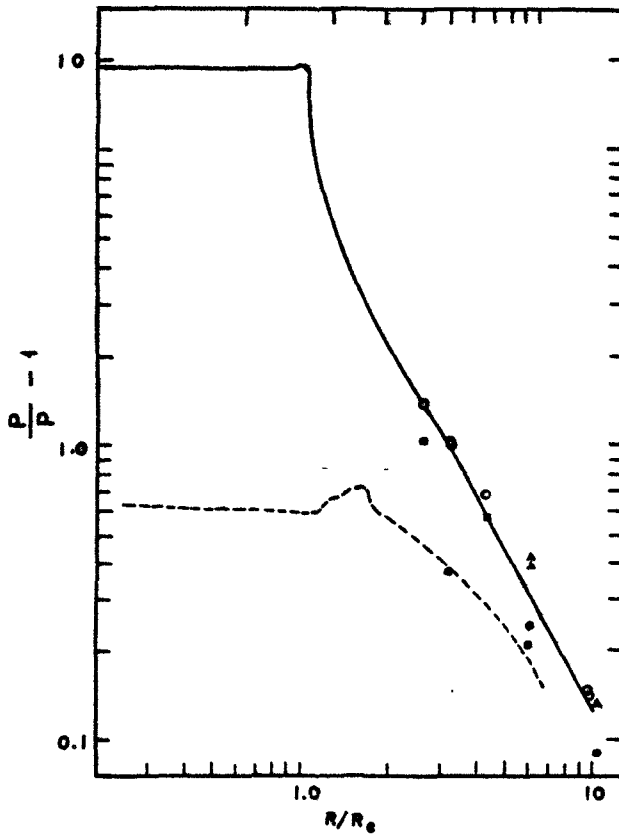


Fig. 7.2. Sobrepresión calculada numéricamente como función de la distancia adimensional, tanto para detonaciones (trazo continuo), como para deflagraciones (trazo a rayas) de mezclas hidrógeno-oxígeno, y comparación con resultados experimentales⁽³⁾ para detonaciones en cargas grandes (O) detonaciones en cargas pequeñas (Δ), deflagraciones grandes (□) y deflagraciones pequeñas (●).

BIBLIOGRAFIA

- (1) Hord, J., "Is Hydrogen Safe", NBS Technical Note 690, U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, 1976.
- (2) Reider, R. y Edeskuty, F.J., "Hydrogen Safety Problems", Conference Proceedings of the 1st World Hydrogen Energy Conference, Miami, March 1976.
- (3) Woolfolk, R.W. y Ablow, C.M., "Blast Waves from Nonideal Explosions" Proceedings of the Conference on Mechanisms of Explosions and Blast Waves, 1973.
- (4) Fishburn, B.D., "Some Aspects of Blast from Fuel-Air Explosives", Acta Astronautica, 3, 1049-1065, 1976.
- (5) Parrish, W.R., Voth, R.O., Hust, J.G., Flynn, T.M., Sindtand, C.F. y Olien, N.A., "Selected Topics on Hydrogen Fuel", NBS Special Publication 419, U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards 1975.

CAPITULO 8
=====

C O N C L U S I O N E S
=====

8. CONCLUSIONES

- 1) Como es sabido las reservas de petróleo y gas natural, principales fuentes de energía primaria en el momento actual, sólo aseguran el abastecimiento mundial nada más que durante unas pocas décadas.

Su precio y distribución no obedecen solamente a las leyes de la oferta y la demanda, sino que están sujetas a presiones de tipo político.

- 2) El carbón podría sustituir a estos hidrocarburos durante varias décadas, pero sus reservas están en su mayor parte localizadas en los Estados Unidos y en la URSS, y la utilización masiva de este combustible está dificultada por importantes problemas de extracción y de contaminación.
- 3) Así pues, en unas pocas décadas, la demanda de energía primaria habrá de ser satisfecha en su mayor parte por la energía nuclear, la energía solar o una combinación de ambas.
- 4) Una solución energética totalmente eléctrica es difícil y antieconómica en un sistema energético nuclear y prácticamente no realizable en un sistema energético solar, siendo necesario introducir en el sistema un combustible sintético que acumule y distribuya energía y pueda ser utilizado en la industria y en el transporte.

- 5) El único combustible sintético que puede producirse en gran escala a partir de una materia muy abundante y renovable (agua), no contaminante, obtenible fácilmente a partir de la energía nuclear o solar y compatible con los sistemas de distribución y utilización actuales es el hidrógeno.
- 6) Por ello, la producción y utilización de hidrógeno obtenido en centrales nucleares o solares ofrece excelentes perspectivas a largo plazo, cuando la demanda de petróleo y gas natural comience a superar a la oferta de estos productos, como combustible de sustitución del gas natural y como sistema de acumulación y transporte de energía.
- 7) En el campo del transporte la utilización de hidrógeno como combustible futuro en el transporte aéreo ofrece excelentes perspectivas técnico-económicas incluso a corto plazo. Su puesta en vigor depende fundamentalmente de los problemas logísticos de los aeropuertos. Por el contrario, la utilización del hidrógeno como combustible en el transporte de superficie encuentra difíciles problemas de almacenamiento y distribución.
- 8) El hidrógeno se utiliza actualmente en la industria química y como propulsante en programas espaciales, obteniéndose en su mayor parte a partir del gas natural y en una pequeña proporción mediante electrolisis del agua.

- 9) El precio actual del hidrógeno no es por tanto competitivo con el del gas natural para su empleo como combustible de sutitución.
- 10) Se prevén para el futuro importantes programas de gasificación de carbón, del que podrían extraerse hidrógeno o gas natural, estando actualmente orientados estos programas para la producción de este último gas. La producción en gran escala de hidrógeno por este sistema no sería económicamente competitiva con el gas natural.
- 11) La producción más económica de hidrógeno en gran escala en el momento actual sería su producción electrolítica en centrales nucleares fuera de las horas punta de la demanda. Aún en este caso su coste no sería competitivo con el del gas natural.
- 12) No existen en el momento actual previsiones confiables de programas de producción de hidrógeno como gas de sustitución en el siglo actual.
- 13) Razones de índole diversa, especialmente de tipo político, pueden producir subidas imprevisibles en el precio de los hidrocarburos o producir restricciones en las exportaciones de los mismos, lo que podría dar lugar a que se acelerasen considerablemente programas de utilización de hidrógeno como combustible de sustitución.
- 14) La producción de hidrógeno en centrales nucleares fuera de horas punta para ser mezclado con gas natural ofrece excelentes perspectivas

de competitividad aún a corto plazo. Ello se debe a que, por una parte, se incrementa el coeficiente de utilización de las plantas y, por otra parte, a que las mezclas de gas natural y de hidrógeno, hasta un 10% en volumen de este último, pueden utilizarse sin modificación alguna en las redes de distribución actuales de gas natural así como en los equipos que utilizan el mismo como combustible.

- 15) Existe un interés creciente por el hidrógeno, que se pone de manifiesto en Congresos, publicaciones y en la atención que le prestan Organizaciones energéticas de tanto peso como la Energy Research and Development Administration en los Estados Unidos y la International Energy Agency, y muy específicamente por los programas de investigación que se encuentran en progreso:
- 16) Se utiliza el hidrógeno desde hace muchos años, por lo que se dispone de abundantes conocimientos y tecnologías en su producción, licuación, seguridad y en ciertos aspectos de su transporte, almacenamiento y utilización. No obstante, existen importantes programas de investigación en casi todas estas áreas, especialmente en su producción, almacenamiento y algunos tipos de utilización, con objeto de mejorar las tecnologías existentes o introducir otras nuevas, como consecuencia del creciente interés por este producto.
- 17) Existen áreas de gran interés en las que la investigación desarrollada o en progreso no se considera suficiente. Se citan especialmente las áreas de utilización de hidrógeno en equipos y quemadores de uso

doméstico e industrial, y los problemas de materiales en relación especialmente con la distribución y combustión de hidrógeno.

- 18) Existe un área todavía poco estudiada, de gran interés y a corto plazo, que es la de los problemas técnico-económicos de distribución y utilización de mezclas hidrógeno-gas natural con proporciones de hidrógeno superiores al 10%.
- 19) Se considera de positivo interés el estudio técnico-económico de la posible producción, distribución y utilización en España de mezclas hidrógeno gas natural en proporciones iguales o superiores al 10% como parte del sistema energético en nuestro país, incluyendo el estudio de un proyecto piloto en combinación con una central nuclear.